# JOURNAL

FÜR

# PRAKTISCHE

# CHEMIE

## NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

---

## BAND 105.

MIT EINEM BILDNIS VON J. BREDT.

---

**LEIPZIG, 1922—1923.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

---

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16, senden.

---

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

DEC 1 0 1922

BREDT-JUBILÄUMS-HEFT

1922. No. 1—6.

# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 105.

ERSTES BIS SECHSTES HEFT.

MIT EINEM BILDNIS VON J. BREDT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

*Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Belgien u. Frankreich Fr. 33.—; Dänemark Kr. 15.—; England £ -14-; Finnland Marks 45.—; Holland fl. 8.50; Japan £ -14-; Italien Lire 45.—; Norwegen*

# Inhalt.


Seite

P. Lipp, Einleitung . . . . . 1

J. Houben: Über die Sandmeyersche Synthese der Chlorylaminokohlensäureester und die Formhydroximsäureester als Vorstufe der Cyanätholine . . . . . 1

J. Houben: Die Anwendung der Rastschen Campherme thode zur Mikromolekulargewichtsbestimmung von Flüssigkeiten . . . . . 2

A. Schleicher, H. Henkel und L. Spies: Über Komplexe mit der Koordinationszahl 5 . . . . . 3

Kuno Wolf: Einiges über die Kohlenschwimmaufbereitung . . . . . 3

**Mitteilung aus dem organ.-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.**

P. Lipp: Die Bromierung des Camphens; der Dicamphenyläther und ein Ring-homologes Campheniion . . . . . 5

**Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von L. Claisen in Godesberg a. Rh.**

L. Claisen: Über anormale Umsetzungen bei Derivaten des Isoprens und des $\beta,\gamma$-Dimethylbutadiens. Nach Versuchen von F. Kremers, F. Roth und E. Tietze . . . . . 6

**Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.**

Ernst Mohr: 162 Modelle zur Erläuterung einiger Sätze der Symmetrielehre im stereochemischen Unterricht . . . . . 9

**Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.**

K. v. Auwers: Zur Spektrochemie der Tropanderivate . . . . . 102

**Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.**

F. Rochussen: Über einige neue Bestandteile des Campheröls . 120

R. Stollé: Über N-substituierte Oxindole und Isatine. (Nach Versuchen von R. Bergdoll, M. Luther, A. Auerhahn und W. Wacker) . . 137

**Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.**

Maria Bredt-Savelsberg: Versuch zur Darstellung des Dihydrocampholytolactons mit Hilfe des Windausschen „Glutarsäureabbaus“ . . . . . 149

Richard Anschütz: Über die Isomerie und Polymerie der Salicylide 158

G. Schroeter und Chr. Seidler: Über die spontane Zersetzung des Cyanessigsäurechlorids . . . . . 165



Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.



Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Gen.
Hall



# Inhalt

## zu Band 105.

(Neue Folge.)

### Erstes bis sechstes Heft.

**Bredt-Jubiläumsheft.**

(November 1922.)

Seite

P. Lipp: Einleitung . . . . . 1

J. Houben: Über die Sandmeyersche Synthese der Chloryliminokohlensäureester und die Formhydroximsäureester als Vorstufe der Cyanätholine . . . . . 7

J. Houben: Die Anwendung der Rastschen Camphermethode zur Mikromolekulargewichtsbestimmung von Flüssigkeiten 27

A. Schleicher, H. Henkel und L. Spies, Über Komplexe mit der Koordinationszahl 5 . . . . . 31

Kuno Wolf: Einiges über die Kohlenschwimmaufbereitung . 39

**Mitteilung aus dem organ.-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.**

P. Lipp: Die Bromierung des Camphens, der Dicamphenyläther und ein Ring-homologes Camphenilon . . . 50

**Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von L. Claisen in Godesberg a. Rh.**

L. Claisen: Über anormale Umsetzungen bei Derivaten des Isoprens und des $\beta,\gamma$-Dimethylbutadiens . . . 65

**Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.**

162. Ernst Mohr: Modelle zur Erläuterung einiger Sätze der Symmetrielehre im stereochemischen Unterricht 93

Seite

**Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.**

K. v. Auwers: Zur Spektrochemie der Tropanderivate 102

**Mitteilung aus der chemischen Abteilung von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.**

F. Rochussen: Über einige neue Bestandteile des Campheröls . . . . . 120

R. Stollé: Über N-substituierte Oxindole und Isatine. (Nach Versuchen von R. Bergdoll, M. Luther, A. Auerhahn und W. Wacker) . . . . . 137

**Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.**

Maria Bredt-Savelsberg: Versuch zur Darstellung des Dihydrocampholytolactons mit Hilfe des Windausschen „Glutarsäureabbaus". . . . . 149

Richard Anschütz: Über die Isomerie und Polymerie der Salicylide . . . . . 158

G. Schroeter und Chr. Seidler: Über die spontane Zersetzung des Cyanessigsäurechlorids . . . . . 165

## Siebentes bis neuntes Heft.

(April 1923.)

**Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.**

163. Theodor Curtius und Friedrich Schmidt: Die Zersetzung des Carbaminsäureazids $NH_2CO.N_3$ für sich und in aromatischen Kohlenwasserstoffen . . 177

R. Ehrenstein und H. Stuewer: Über die Arachinsäure, die Isobehensäure und die normale Eikosansäure . . . 199

**Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.**

J. Tröger und K. von Seelen: Synthese von $\beta$-Arylsulfonchinolyl-$\alpha$-arylsulfonmethanen und von $\alpha$-Phenyl-$\beta$-arylsulfonchinolinen . . . . . 208

Emil Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

V. Die Hydrolyse des Xylans mit verdünnter Salpetersäure. Von Emil Heuser und Georg Jayme . 232

W. Kesting: Über Cyanurphosphinimine und über pyrogene Spaltungsversuche an Äthyl- und Methylester der normalen Cyanursäure . . . . . 242

Seite

E. Bamberger, O. Böcking und E. Kraus, Über β-Naphtochinon-β-diazid, nebst einem Anhang über Böhmers β-Dibromchinondiazide . . . . . 251

E. Bamberger, Marie Baum und Leo Schlein: Über β-Naphtochinon-α-diazid . . . . . 266

E. Bamberger und S. Wildi: β-Naphtochinon-α-diazid und methylalkoholisches Kali . . . . . 278

Emil Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane. VI. Die Oxydation des Xylans mit Salpetersäure. Von Emil Heuser und Georg Jayme . . . . . 283

L. Claisen: Berichtigung . . . . . 288

## Zehntes bis zwölftes Heft.

(Juni 1923.)

**Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.**

164. Theodor Curtius und Wilhelm Hechtenberg: Synthese des β-Alanin aus Succinylglycinester . . 289

165. Theodor Curtius und Wilhelm Hechtenberg: Synthese der γ-Aminobuttersäure aus Glutarsäureglycinester . . . . . 319

**Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.**

Ernst Beckmann und Erich Bark: Beiträge zur Beckmannschen Umlagerung von Oximen in Amide . 327

A. Schleicher: Diamant- und Graphitstruktur in organischen Verbindungen . . . . . 350

A. Schleicher: Über Additionsverbindungen des Aluminiumchlorids mit Kohlenwasserstoffen. Ein Beitrag zur Friedel-Craftsschen Synthese. (Nach Versuchen von Dipl.-Ing. E. Büttgenbach; ausgeführt aus den Mitteln des A. Classen-Jubiläumsfonds) . . . . . 355

**Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.**

K. v. Auwers: Zur Spektrochemie von Verbindungen mit gehäuften Konjugationen . . . . . 361

J. Raedt

# J. BREDT

ZUM FÜNFUNDZWANZIGJÄHRIGEN LEHRJUBILÄUM
AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZU AACHEN

Im Herbste 1897 trat der als Nachfolger L. Claisens nach Aachen berufene Bonner Extraordinarius Julius Bredt seine Lehrtätigkeit als Vorstand des organisch-chemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule in Aachen an. Als langjähriger Mitarbeiter und Assistent von R. Fittig und späterhin von A. Kekulé war er, wie wenige, geeignet, die klassischen Methoden der organisch-chemischen Forschung zu lehren und zu pflegen und das zwar noch junge, aber bedeutende Erbe eines Michaelis und Claisen an der Aachener Hochschule anzutreten. Seine Tätigkeit und Erfahrungen in der Farbstoffindustrie sowohl, wie in der Färbereipraxis gaben ihm obendrein noch eine besondere Eignung für den hiesigen Lehrstuhl.

Es ist zwar hier nicht der gegebene Ort, um über die wissenschaftliche und Lehrtätigkeit Bredts in diesen 25 Jahren lückenlos zu berichten. Aber die Dankbarkeit erfordert es, daß wir wenigstens einen flüchtigen Blick zurückwerfen auf das, was Bredt in seiner Aachener Periode Schülern und Freunden in Lehre und Wissenschaft gegeben hat.

Seine Neigung gehörte von Anfang an der aliphatischen Chemie; diese Vorliebe, die sich später auf das alizyklische Gebiet übertragen hat, stammt offenbar aus der ausgezeichneten Schule Fittigs und wird verständlich, wenn wir bedenken, daß die ersten wissenschaftlichen Erfolge, die Entdeckung und Erforschung des Isocaprolaktons und damit der typischen Eigenschaften der Laktonklasse überhaupt, eben auf diesem Gebiete errungen wurden. Die Beschäftigung mit den Laktonen führte ihn dann zum genauen Studium der Camphoronsäure, in der man damals eine Laktonsäure vermutete. Dank seiner vorzüglichen Beobachtungsgabe und experimentellen Exaktheit gelang es ihm, manche Irrtümer seiner Vorgänger richtig zu

stellen und der wahren Natur dieser Säure auf die Spur zu kommen. Bei dem engen Zusammenhang der Camphoronsäure mit Campher als dessen Abbauprodukt lag es natürlich nahe, die gewonnene Erkenntnis auf das bedeutungsvolle Konstitutionsproblem des Camphers selbst anzuwenden, um dessen endgültige Lösung sich seit langem hervorragende Köpfe vergebens bemüht hatten. Nach Überwindung mancher Schwierigkeiten konnte 1893 auf der Naturforscherversammlung in Nürnberg das Resultat in jenem bekannten Vortrage mitgeteilt werden, in dem Bredt seine neue Campherformel mit der „Mesomethylenbrücke" entwickelte, begründete und mit ihr die wesentlichsten damals bekannten Umsetzungen des Camphers erklärte. In der außerordentlichen Mannigfaltigkeit dieser Umsetzungs- und Abbaureaktionen, sowie der ungewöhnlichen Umlagerungsfähigkeit der Campherderivate lag es begründet, daß noch verschiedene Widersprüche zu lösen und Einwände, die man gegen die neue Formulierung erhob, zu entkräften blieben.

Diesen Aufgaben vor allem widmete Bredt seine wissenschaftliche Arbeit in den letzten Bonner und ersten Aachener Jahren. Wenn auch gelegentlich ein der aromatischen Reihe entnommenes Problem bearbeitet wurde, wie das Chloryl- und Bromylphtalimid und ihre interessanten Umsetzungen, so blieb das Hauptthema von nun an doch die Campherchemie. Außer dem Studium der Étardschen Reaktion beim Camphen und der Bearbeitung der Tricyclensäure waren es im Zeitraum von 1900—1913 vornehmlich zwei wichtige Campherderivate, von denen mehrere Untersuchungen ausgingen: die Dehydrocampher-säure und die Bornylencarbonsäure.

Die erstere gab zu sehr fruchtbaren stereochemischen Betrachtungen Anlaß. Nachdem Bredt schon 1900 gelegentlich der in Aachen tagenden Naturforscherversammlung auf die Ausnahmestellung des Camphers gegenüber den van't Hoffschen Regeln über das asymmetrische Kohlenstoffatom hingewiesen hatte, erweiterte er seine Anschauungen in einer viel zu wenig bekannten stereochemischen Studie aus dem Jahre 1905; sie erschien in einer, A. Wüllner gewidmeten Festschrift. Aus den Erfahrungen der Deydrocamphersäure-Arbeiten konnte schließlich die „Bredtsche Regel" abgeleitet werden, nach der eine Äthylenbindung an einem zwei Pentamethylenringen des

Camphoceansystems gemeinsamen Kohlenstoffsatom nicht auftreten kann; sie hat bereits ihren heuristischen Wert bewiesen bei der Konstitutionserforschung des „Camphenons" von Angeli.

Die zweite Untersuchungsreihe schloß sich an die Entdeckung der Bornylencarbonsäure an, deren Darstellung erst ermöglicht wurde durch die lange vergeblich versuchte Reduktion der Camphocarbonsäure, einer $\beta$-Ketonsäure. Hier führte die elektrolytische Reduktion an einer Hg-Kathode zum Ziel; sie ist heute im hiesigen Laboratorium bis zur Virtuosität ausgebildet. Die Bornylencarbonsäure nun hat einerseits in einer sehr eleganten Reaktionsfolge zu einem Strukturisomeren des gewöhnlichen Camphers, dem Epicampher, geführt, andererseits aber auch zu recht verwickelten Umlagerungsreaktionen, deren Entwirrung viele Mühe kostete, aber unlängst auch erfolgreich beendet werden konnte.

Diesen beiden Gruppen schlossen sich in den letzten Jahren, etwa seit 1914, zwei weitere an. Eine vorläufige Mitteilung in diesem Journal aus dem Jahre 1918 läßt erkennen, welche Fülle von Material die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Campher gebracht hat. Sie ist unterdessen mit dem gleichen Erfolg auf Fenchon und Camphenilon ausgedehnt worden; die reichen Resultate sind aber noch unveröffentlicht. Die vierte Gruppe von Arbeiten endlich befaßt sich mit Polyketonen des Camphans. Hierher zu rechnen ist, allerdings mehr formell, die Aufspaltung des Campherchinons zur Camphoceanaldehydsäure, vor allem aber die Studie über die Konstitution von Schrötters „Oxycampher" und das daraus gewonnene Diketocamphan. Die genaue Kenntnis dieses Körpers hat endlich in jüngster Zeit dazu geführt, daß man ihn auch durch direkte Oxydation von Campher mit Chromtrioxyd darstellen lernte, ebenso wie ein entsprechendes Diketofenchan aus Fenchon, Ergebnisse, die bis jetzt ebenfalls noch unveröffentlicht sind. Diese Verbindungen verdienen nicht nur in konstitutiver Hinsicht Interesse, sondern — dies trifft vor allem für Schrötters Oxycampher zu — sie versprechen auch physiologisch Bedeutung zu gewinnen.

So sehen wir heute das Gebäude der Campherchemie vor uns stehen, errichtet auf sicheren Fundamenten, fein durch-

dacht in seinen Einzelheiten, wohl geformt und fast vollendet bis zum First, seinem Meister Bredt zum Ruhme. Eine Schar tüchtiger Mitarbeiter hat ihm dabei geholfen und mancher organische Anfänger hat daran wissenschaftlich denken und arbeiten gelernt; denn das Unterrichten in Hörsaal und Laboratorium versteht Bredt ebensogut wie das Forschen. Unermüdlich steht er seinen Mitarbeitern zur Seite — nicht nur in den offiziellen Arbeitsstunden — und hilft ihnen über experimentelle Schwierigkeiten hinweg. Manch praktischer Apparat, der heute allgemein benützt wird, ohne daß man sich seines Urhebers mehr bewußt ist, geht auf ihn zurück. Manche Methode ist von ihm bis zur Vollkommenheit ausgebildet worden; erwähnt sei nur diejenige der Vakuumdestillation, die Bredt vollendet beherrscht.

Es ist also ganz natürlich, wenn die große Zahl seiner Schüler und befreundeten Kollegen das Bedürfnis empfindet, ihm anläßlich des 25jährigen Lehrjubiläums an der Aachener Hochschule ihre Dankbarkeit und Wertschätzung zum Ausdruck zu bringen. Wir glaubten nun der bescheidenen, zurückhaltenden Natur Bredts, der jeder äußeren Ehrung abhold ist, am ehesten dadurch gerecht zu werden, daß wir ihm eine kleine Sammlung wissenschaftlicher Arbeiten widmen. Der gegebene Ort war dafür dieses Journal, dessen Mitherausgeber Bredt seit Jahren ist. Die Themen, welche in den nachfolgenden Zeilen behandelt sind, stehen natürlich nur zum kleinen Teil im Zusammenhang mit der Chemie des Camphers; es findet sich auch die anorganische und technische Chemie vertreten. Viele der ehemaligen Mitarbeiter sind heute in der Industrie tätig und sahen sich zu ihrem lebhaften Bedauern durch ihr Berufsgeheimnis verhindert, sich mit Beiträgen an diesem Jubiläumsheft zu beteiligen. Sie alle sind heute so, wie wir, von dem innigen Wunsche beseelt, daß uns Bredt noch recht lange als Freund, Forscher und Lehrmeister erhalten bleiben möge.

Aachen, im Herbst 1922.

P. Lipp.

# Über die Sandmeyersche Synthese der Chloryliminokohlensäureester und die Formhydroximsäureester als Vorstufe der Cyanätholine.

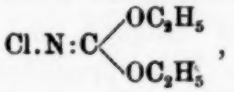
Von

**J. Houben**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Biologischen Reichs-Anstalt, Berlin-Dahlem.]

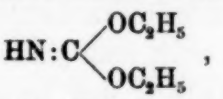
(Eingegangen am 17. Juli 1922.)

Durch Einwirkung von Chlor auf eine wäßrig-alkoholische Lösung von Kali und Cyankalium gewann T. Sandmeyer[1]) den Chloryliminokohlensäureester der Formel



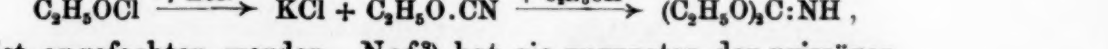
eine krystallisierte und von ihm wohl gekennzeichnete Verbindung.

Der Versuch, von dieser zum reinen Iminokohlensäureester,



zu gelangen, ist ihm, wie Houben und Schmidt[2]) gezeigt haben, mißglückt. Die für die Iminoverbindung angesehene Flüssigkeit war bestenfalls ein Gemisch von Iminoäther und Urethan.

Auch die Sandmeyersche Auffassung der Reaktionsvorgänge — Bildung von Äthylhypochlorit, dann des bis heute noch unbekannten Cyanätholins und schließlich des Anlagerungsprodukts aus letzterem und Alkohol,



ist angefochten worden. Nef[3]) hat sie zugunsten der primären Bildung von Chlorcyan verworfen, ohne jedoch die folgenden Phasen einleuchtend wiederzugeben.

---

[1]) Tr. Sandmeyer, Ber. **19**, 862 (1886).

[2]) J. Houben u. E. Schmidt, Ber. **46**, 2447 (1913).

[3]) U. Nef, Ann. Chem. **287**, 295 (1895).

Derselbe Forscher hat auch gezeigt, daß beim Fortlassen des Alkalis zwei ganz andere Verbindungen, der Cyaniminokohlensäureester $NC(HN:)C.OC_2H_5$ und in geringerer Menge der Diiminooxalsäureester $C_2H_5O.C(:NH).C(:NH).OC_2H_5$ entstehen und dies folgendermaßen erklärt:

$$2K.CN + Cl_2 = 2KCl + NC.CN \xrightarrow{+C_2H_5OH} NC.C(:NH)OC_2H_5$$

$$\xrightarrow{+C_2H_5OH} C_2H_5O.C(:NH)C(:NH).OC_2H_5 .$$

In der Tat gelingt es auch, den Cyaniminoester mittels Cyankali mit Alkohol zum Diiminoester zu vereinigen, wie Nef gleichfalls zeigen konnte.

Man könnte sich mit der von Sandmeyer oder Nef gegebenen Deutung der zum Iminokohlensäureester führenden Reaktion vielleicht begnügen, wenn nicht erstens der größte Teil des zur Verwendung kommenden Cyankalis, etwa 80%, sich der Beobachtung völlig entzöge und wenn nicht zweitens in beträchtlicher Menge Nebenprodukte entständen, die zwar Sandmeyer entgangen, aber doch regelmäßig bei jedem neu angesetzten Versuch nachzuweisen sind.

Das eine von diesen, das Urethan, wurde zwar bisher nur bei der Reduktion des Chloryliminokohlensäureesters zum Iminoester mit alkalischem Arsenit beobachtet. Es mußte aber, nachdem die Behauptung Nefs[1]), der Iminoester sei gegen Alkali beständig, von Houben und Schmidt[2]) als unzutreffend nachgewiesen worden war, schon bei der Herstellung des Chlorylesters damit gerechnet werden, da hierbei immer zuerst der Iminoester auftritt, der mit wäßrigem Alkali — die Chlorierungslauge ist stark ätzkalihaltig — ziemlich rasch in Urethan übergeht, wie es der halbacetalartigen Gruppierung seines Hydrats[3]) entspricht:

[1]) U. Nef, Ann. Chem. 287, 287, 288 (1895): „Es gelingt auf keine Weise, mittels wäßriger Ätzalkalien den Imidokohlensäureester in Ammoniak und Kohlensäure zu spalten."

[2]) J. Houben u. E. Schmidt, a. a. O.

[3]) Der Iminoester bildet mit Wasser ein Hydrat. Siehe Nef sowie Houben u. Schmidt, a. a. O.

Die experimentelle Nachprüfung dieser Überlegung führte zu ihrer Bestätigung. Führt man die Reaktion nur bis zur Bildung des Iminoesters durch, so findet sich nebenher in erheblichen Mengen nach kurzer Zeit Urethan, und leitet man den Prozeß weiter bis zum Chloryliminoester, so kann der Carbaminsäureester sogleich nachgewiesen werden, falls man ihn nicht durch ein Übermaß von Chlor zerstört. Arbeitet man z. B. mit dem Doppelten der von Sandmeyer angewandten Verdünnung, so steigt nicht nur die Ausbeute an Chlorylester von 21% — soviel erhält man bei Einhaltung der Sandmeyerschen Bedingungen — auf 34%, sondern man gewinnt zugleich etwa 21% des Cyankalis als Urethan, womit nun also schon der Verbleib von 55% des Ausgangsstoffes klarliegt.

Neben dem Urethan tritt aber in wechselnder, mit der Abnahme der Urethanausbeute steigender, mit der Zunahme fallender Menge eine andere, aus Wasser schön krystallisierende Verbindung vom Schmp. 149° auf, die, mit verdünnter Mineralsäure erwärmt, in Ammonsalz und einen sehr flüchtigen, chlorhaltigen Stoff von ausgesprochenem Acetaldehydgeruch zerfällt. Das oben erwähnte Verhältnis der Ausbeuten ließ einen Abkömmling des Urethans, entstanden durch Einwirkung von Chlor auf dieses, in ihm vermuten, und daß er vielleicht im gleichen Verhältnis zum Urethan stehe wie der Chloryliminoester zum Iminoester. In der Tat konnte er durch Einleiten von Chlor in eisgekühlte wäßrige Urethanlösung erhalten werden. Aber sein Verhalten gegen Mineralsäure wies ihm eine ganz andere Zusammensetzung zu. Das Chlor besaß keinen Chlorylcharakter mehr. Es haftete nicht an Stickstoff, sondern an Kohlenstoff und zwar an einem sauerstofffreien C-Atom, weil es beim Kochen mit Wasser nicht zu entfernen war. (Gruppen wie $Cl.CH_2–OR$, $Cl.CH_2OH$, Cl.CHO, COCl sind bekanntlich gegen Wasser nicht beständig, sondern sie verlieren das Chlor als Chlorwasserstoff.)

Molekulargewichtsbestimmungen — außer der gewöhnlichen kryoskopischen Methode benutzten wir die von K. Rast[1]) angegebene mit gutem Erfolge — ergaben im Verein mit den Analysen die Zusammensetzung $C_8H_{15}O_4N_2Cl$. Es war also ein ziemlich weitgreifender synthetischer Prozeß vor sich ge-

[1]) K. Rast, Ber. 55, 1051 (1922).

gangen. Denn das Urethan hat die Zusammensetzung $C_3H_7O_2N$, eine Formel, die selbst nach Verdoppelung noch immer um $C_2HCl$ hinter der fraglichen zurückbleibt. Der Verlauf des Vorgangs machte eine kernsynthetische Verknüpfung von C-Atomen unwahrscheinlich. Dann konnte der Rest $C_2HCl$ wohl nur aus dem alkoholischen Spaltprodukt des Carbaminsäureesters, aus Alkohol also, sich gebildet haben, da sonst eine zweigliederige Kette nicht vorhanden ist; und da an dem chlortragenden C-Atom Sauerstoff nicht haftet, war wohl nur mit der Gruppierung $:C.CH_2Cl$ zu rechnen. Bei dem oben erwähnten chlorhaltigen Stoff von Acetaldehydgeruch mußte dann zunächst an Chloracetaldehyd gedacht werden und die Kette $:C.CH_2Cl$ um ein H-Atom zu $:CH.CH_2Cl$ sich erweitern. Zieht man diesen Rest von der Gesamtformel ab, so verbleiben die 2 Urethanmolekeln minus 2 H-Atomen zukommenden Bestandteile, nämlich $C_6H_{12}O_4N_2$ oder 2mal $—HN.COOC_2H_5$. Es fehlte nun nur noch, diese beiden einwertigen Reste zur Absättigung der beiden Valenzen der $:CH.CH_2Cl$-Kette zu verwenden, um ein Produkt der gefundenen Gesamtformel zu erhalten. Die Verbindung mußte dann $\beta$-Chlorätylidendiurethan, $ClCH_2CH(NHCOOC_2H_5)_2$, vorstellen und sich durch Kondensation von Chloracetaldehyd mit Urethan nach der Gleichung

$$ClCH_2.CHO + 2H_2N.COOC_2H_5 = ClCH_2CH(HN.COOC_2H_5)_2$$

gebildet haben und herstellen lassen.

Die Richtigkeit dieser Erwägungen wurde durch den Versuch bestätigt. Die fragliche Verbindung konnte sowohl aus Chloracetaldehyd wie aus Chloracetal und Urethan durch Kondensation mittels Salzsäure hergestellt werden, und es ergab sich völlige Übereinstimmung beider Produkte. Der Körper erwies sich damit als bereits bekannt. Bischoff[1]) hat ihn beim Einleiten von Chlor in stark blausäurehaltigen eiskalten Alkohol, W. Schmidt[2]) durch Chlorieren von Ätylidenurethan erhalten. Sehr einfach und wirtschaftlich am vorteilhaftesten gewinnt man ihn mit über 93% der theoretischen Ausbeute ohne jedes Kondensationsmittel durch schwaches Erwärmen eines Gemisches berechneter Mengen $\alpha,\beta$-Dichloräther mit Urethan.

[1]) Bischoff, Ber. 7, 628, 630 (1874).
[2]) W. Schmidt, dies. Journ. [2] 24, 120 (1881).

Bei dem Versuch, ihn aus Chlor und wäßrigem Urethan zu bereiten, fanden wir ein recht interessantes und reaktives Vorprodukt, das noch unbekannte Dichloryl-urethan, ein schweres, goldgelbes, äußerst intensiv und angreifend riechendes Öl, das sich durch Substitution des gesamten Amidwasserstoffs bildet:

$$H_2N.COOC_2H_5 + 2Cl_2 = 2HCl + Cl_2N.COOC_2H_5 .$$

Es ist vielleicht berufen, in der Schädlingsbekämpfung eine Rolle zu spielen. Denn es zeigte sich, daß selbst der blausäurefeste Kornkäfer in einer Atmosphäre, die nur Spuren von Dichlorylurethan enthält, zugrunde geht.

Auch das Dichlorylurethylan, $Cl_2N.COOCH_3$, das Chloryl-$\beta$-Chloracetylidendiurethan, den Chlorylallophansäureester und das Methylendichloryldiurethan haben wir daraufhin hergestellt und untersucht.

Nachdem durch die mitgeteilten Befunde eine weitere Aufklärung der bei dem Sandmeyerschen Versuch vor sich gehenden Umsetzungen gewonnen worden war, wurde daran gegangen, die Cyanätholinhypothese des genannten Forschers zu prüfen.

Das Cyanätholin, der Äthylester der wahren Cyansäure, $NC.OC_2H_5$, ist wie diese ganze Klasse bis heute noch nicht bekannt und hat den Bemühungen der Chemiker um seine Gewinnung seit Jahrzehnten Widerstand geleistet.[1])

Als der aussichtsvollste Weg erschien derjenige der Wasserabspaltung aus den Formhydroximsäureestern der Formel HON:CH.OR nach der Gleichung

$$RO.CH{:}NOH \longrightarrow H_2O + RO.CN .$$

Zu diesem Zweck mußten erst die wahren Formhydroximsäureester, die bis heute gleichfalls noch unbekannt sind, bereitet werden. Leider hatten aber die von Houben und Schmidt unternommenen Versuche, die Hydroximsäureester

[1]) Wird man sich darüber klar, daß die einer Veresterung stets vorangehende Anlagerung sich im Falle der Cyansäure auf die dreifache Bindung zwischen C und N erstrecken muß, so muß man im Hydrat des Iminokohlensäureesters das notwendige Vorprodukt der Cyansäureveresterung sehen und damit zur Erkenntnis kommen, daß eine Bildung von Cyanätholin auf dem gewöhnlichen Wege der Veresterung von Cyansäure mit Alkohol nicht möglich ist.

der Fettreihe herzustellen, gerade vor dem Anfangsglied der Reihe, dem Formhydroximsäureester, haltmachen müssen, während die homologen in ziemlicher Zahl analysenrein gewonnen werden konnten.[1]) Eine Explosion veranlaßte meinen Mitarbeiter damals, sich anderen Zielen unserer Arbeit zuzuwenden. Doch war diese nicht geeignet, mich vom Glauben an die Existenz und Beständigkeit der Formhydroximsäureester abzubringen.

Viel mehr Bedenken weckte der Umstand, daß der zur Bereitung des Formhydroximsäureesters vorgesehene Ausgangsstoff, der Formiminoester bzw. sein Chlorhydrat nach Nefs[2]) Behauptung selbst nicht existierte. Sonst hätte man versuchen können, wie aus dem Acetiminoester den Acethydroximsäureester durch Schütteln der ätherischen Lösung des Formiminoesters mit wäßrigem Hydroxylaminchlorhydrat den Formhydroximsäureester zu bereiten:

$$CH(:NH)OC_2H_5 + NH_2OH, HCl = CH(:NOH)OC_2H_5 + NH_4Cl.$$

Leider ließ sich bis dahin nicht eine Reaktion ausführen, die den Formiminoäther Pinners als existierend erwiesen hätte. Auch die von uns unternommene Chlorierung versagte vollständig, während sie bei den anderen Iminoestern durchweg zum Ziel führte. So war es verständlich, daß das Pinnersche Formiminoesterchlorhydrat von Nef aus der Literatur gestrichen und als ein Gemisch von nicht weniger als fünf verschiedenen Salzen erklärt worden war.

Ich beschloß, die Frage nach der Existenz der Formiminoester gleichzeitig mit derjenigen der Herstellung der Formhydroximsäureester endgültig zur Entscheidung zu bringen und zwar auf dem schon einmal ohne Erfolg beschrittenen Wege der Umsetzung des Pinnerschen Präparats mit Hydroxylamin. Im Hinblick auf die mit Sicherheit vorauszusetzende große Wasserlöslichkeit des Formhydroximsäureesters und seine Zersetzlichkeit sollte dabei das Wasser vollständig ausgeschlossen werden.

Der Weg führte zum Ziel. Frisch nach Pinners[3]) Vor-

[1]) Houben u. Schmidt, Ber. 46, 3616, 2447 (1913).

[2]) U. Nef, Ann. Chem. 287, 331—345 (1895).

[3]) Pinner, Ber. 16, 352 u. 1643 (1883); Pinner, Die Imidoäther, Berlin 1892, S. 14—23.

schrift hergestelltes „Formiminoäthylesterchlorhydrat“ mit freiem Hydroxylamin, Äther und Glasperlen mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt, lieferte nach der Gleichung

$$Cl.CH(NH_2)OR + NH_2OH = CH(:NOH)OR + NH_4Cl$$

mit 30% der theoretischen Ausbeute eine sehr in Wasser lösliche, daraus mit Kalicarbonatlösung in schönen, farblosen Nadeln abscheidbare Substanz, die alsbald als der wahre, monomere Formhydroximsäureäthylester erkannt wurde. Das Formiminoätylesterchlorhydrat war somit als bei Abwesenheit von Wasser existenzfähig nachgewiesen.

Weiter glückte es dann, und zwar mit noch um 6% besserer Ausbeute, die normale Umsetzung freien wäßrigen Formiminoäthylesters und anolog des Methyl- und Propylformiminoesters mit Hydroxylaminchlorhydrat durchzuführen.

Somit sind also in den von Pinner aus Blausäure, Chlorwasserstoff und Alkohol hergestellten „Formiminoesterchlorhydraten“ wirklich die bezeichneten Verbindungen — und zwar beim Äthylderivat zu mindestens 36%[1]) — vorhanden, und die Feststellungen Nefs, soweit sie ihre Existenz bestreiten, unrichtig. Sogar die freien Iminoester sind innerhalb gewisser Grenzen beständig.

Im Anschluß hieran wurde auch das von Claisen und Matthews[2]) aus ätherischer Blausäure und Chlorwasserstoff gewonnene Salz 2HNC, 3HCl der Umsetzung mit Hydroxylamin unterworfen. Nef legt ihm die von ihm entdeckte dimolekulare Blausäure, das Imidoformylcyanid zugrunde, dem er die Formel

$$HN:CH.C:N$$

gibt. Dem oben bezeichneten Sesquichlorhydrat kommt nach Gattermann[3]) die Konstitution

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!CH.NH.CH:NH, HCl \quad \text{bzw.} \quad \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!CH.NH.CHCl.NH_2$$

zu. Bei der Umsetzung mit Hydroxylamin tritt an Stelle von

[1]) Sie sind inzwischen bis zu 60% von uns nachgewiesen.
[2]) Claisen u. Matthews, Ber. **16**, 311 (1883).
[3]) Gattermann, Ber. **31**, 3852 (1898).

2 Chloratomen, 1 Sauerstoffatom; eine Imidgruppe wird in die Oximidogruppe verwandelt, und es entsteht eine Verbindung, deren prozentische Zusammensetzung der eines Formylformamidoxims

$$OCH.NH.CH:NOH$$

entspricht. Sie als solches aufzufassen, würde mit der Gattermannschen Vermutung gut vereinbar sein. Das Imidoformylcyanid der Nefschen Formulierung[1]) sollte jedoch zu einem Sesquichlorhydrat von der Formel

$$H_2N.CCl_2.CHCl.NH_2 \quad \text{bzw.} \quad H_2N.CCl_2.CH:NH,HCl,$$

mithin mit Hydroxylamin zu $H_2N.CO.CH:NOH$, dem Oximidoacetamid, führen. Da das von uns erhaltene Produkt mit diesem letzteren nicht übereinstimmt, so spricht dies für die Auffassung als Formylformamidoxim. Dem Nefschen Imidoformylcyanid muß aber dann die Formel HN:CH.NC zukommen. Es werden noch einige Versuche nötig sein, um diese Frage völlig zu klären.

Mit den Formhydroximsäureestern in den Besitz der Vorstufe zu den Cyanätholinen gelangt, sind wir daran gegangen, die bekannte Reaktion, die von den Aldoximen zu den Nitrilen führt, auf die erstgenannten zu übertragen und haben zu diesem Zweck auch das Acetylderivat des Formhydroximsäureäthylesters analysenrein dargestellt. Denn bekanntlich verläuft die Bildung der Nitrile aus den Aldoximen mit Hilfe von Essigsäurechlorid oder -anhydrid über die Acetylderivate der Oxime. Über diese Versuche, die im Anfang stehen, soll demnächst besonders berichtet werden.

---

## Experimentelles.

(Gemeinsam mit **E. Pfankuch** und **K. Kühling**.)

**Verbesserte Darstellung von Chloryliminokohlensäureester (P).**

Statt der von Sandmeyer vorgeschriebenen 80 g NaOH, 80 g CNK, 200 g Alkohol und 600 ccm $H_2O$ nimmt man vom letztgenannten 1200 ccm, d. h. man arbeitet unter Verdünnung mit dem doppelten Volumen Wasser, sonst wie angegeben. So

---

[1]) U. Nef, Ann. Chem. **287**, 337 (1895).

erhält man statt 45—50 g etwa 76 g fließpapiertrockenen Chlorylesters und durch Ausäthern des Filtrats außerdem etwa 24 g Urethan. Bei Verdünnung mit dem dreifachen Volumen Wasser ist die Ausbeute weniger gut, aber immer noch besser als nach der Originalvorschrift.

Arbeitet man nach Sandmeyer, so erhält man auf etwa 50 g Chlorylester gewöhnlich etwa 17 g in heißem Wasser löslicher und beim Abkühlen in langen Nadeln ausfallender Krystalle, die namentlich bei längerem Stehen des vom Chlorylester abgesaugten Filtrats auftreten und nicht selten die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllen. Es ist das bereits besprochene

$\beta$-Chloräthylidendiurethan (K.),
$ClCH_2CH(NH.COOC_2H_5)_2$.

Aus Wasser krystallisiert, schmilzt es in der Capillare bei 148—149°. Man stellt es am besten dar, indem man nach Entfernen des Chlorylesters in das Filtrat weiter Chlor einleitet, wobei zunächst ein gelbes, stechend riechendes Öl auftritt, das bei längerem Stehen einem Krystallbrei Platz macht. Nimmt man statt der oben genannten 80 g CNK die entsprechende Menge Kaliumcyanat, so entsteht kein Chlorylester, sondern nur das gelbe Öl und die Krystalle vom Schmp. 148 bis 149°. Sie sind in Alkohol und Äther löslich, zersetzen sich beim Kochen mit Alkalien unter Braunfärbung und beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Salmiakabscheidung und Entwicklung von Chloracetaldehyd.

0,0994 g gaben 0,1432 g $CO_2$ und 0,0524 g $H_2O$.
0,2150 g „ 24,9 ccm N bei 25° und 757 mm
0,1690 g „ 19,5 ccm N bei 23° „ 755 mm } E. Schmidt.
0,1813 g „ 0,1149 g AgCl.

| Berechnet für $C_8H_{15}O_4N_2Cl$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 40,24 | 39,3 % | |
| H | 6,34 | 5,9 „ | |
| N | 11,74 | 12,9 | 12,93 % |
| Cl | 14,86 | 15,68 | 15,56 „ . |

Molekulargewichtsbestimmung der Substanz:

A. Durch Erniedrigung des Schmelzpunktes von Phenol (Beckmannscher Apparat).

0,1172 g in 4,9430 g Phenol gaben 0,73° Erniedrigung.

| Berechnet für $C_8H_{16}O_4N_2Cl$: | Gefunden: |
|---|---|
| M 239 | 234. |

B. Nach dem Rastschen Verfahren (Ber. 55, 1051) durch Erniedrigung des Schmelzpunktes von Campher).

0,0474 g und 0,3408 g Campher gaben 23° Erniedrigung.

| Berechnet für $C_8H_{16}O_4N_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| M | 238,6 | 241,9. |

Das Rastsche Verfahren gelang am besten, wenn bei der Schmelzpunktbestimmung nicht zu langsam erhitzt wurde.

Die beste Darstellungsmethode für die Substanz ist folgende: 4.5 g Urethan ($^1/_{20}$ Mol) werden in 3,6 g $\alpha$, $\beta$-Dichloräther ($^1/_{40}$ Mol) unter schwachem Erwärmen gelöst und der Abkühlung überlassen. Das Gemisch erstarrt plötzlich unter Entwicklung von Wärme und chlorwasserstoffhaltigen Dämpfen. Nach dem Wiedererkalten krystallisiert man aus Wasser um und erhält so 5,5 g, d. h. mehr als 93% der theoretischen Ausbeute (5,9 g) an schönen, farblosen Krystallen vom Schmp. 146°. Durch erneutes Umkrystallisieren erhöht sich der Schmelzpunkt auf 148—149°.

### $\beta$-Chloräthylidendiurethylan,

$ClCH_2CH(NHCOOCH_3)_2$.

7,5 g ($^1/_{10}$ Mol) Carbaminsäuremethylester werden in 7,2 g ($^1/_{20}$ Mol) $\alpha$, $\beta$-Dichloräther durch schwaches Erwärmen gelöst. Das nach langsamem Erkalten erstarrte Gemisch wird mehrmals aus Wasser umkrystallisiert und so in schönen, farblosen Krystallen vom Schmp. 136° erhalten. Die Ausbeute ist weniger gut als bei dem Homologen.

0,1702 g gaben 19,4 ccm N bei 18° und 759 mm.
0,1364 g „ 0,941 g AgCl (Carius).

| Berechnet für $C_6H_{11}O_4N_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 13,31 | 13,35% |
| Cl | 16,84 | 17,07 „ . |

Es ist in Alkohol und Äther löslich.

### Dichlorylurethan,

$Cl_2N.COOC_2H_5$.

10 g Urethan werden in 500 ccm Wasser gelöst, mit Eis gekühlt und unter Turbinieren und steter Eiskühlung Chlor eingeleitet. Nach einigen Stunden trübt sich die Flüssigkeit

und am Boden des Gefäßes sammelt sich ein gelbes Öl von außerordentlich stechendem und betäubendem Geruch. Nimmt die Menge des Öles nicht mehr zu, so unterbricht man die Chlorierung, trennt das Öl ohne Ätherzugabe von der überstehenden Flüssigkeit und filtriert es durch ein einfaches Kegelfilter. Man erhält so 12 g Rohprodukt, das unter gewöhnlichem Druck bei 147° siedet, bei 155° bereits heftige, häufig explosive Zersetzung erleidet. Zweckmäßig destilliert man es zweimal im Vakuum, wodurch man es als schön goldgelbes Öl analysenrein erhält. Bei 18 mm siedet es scharf zwischen 66 und 67°.

Die Ausbeute läßt sich durch Zugabe von Calciumcarbonat oder Marmor, wodurch die bei der Chlorierung entstehende Salzsäure abgebunden wird, nur wenig erhöhen. 10 g Urethan ergeben statt der theoretischen Ausbeute von 17,7 g, 12 g Ausbeute bei der oben beschriebenen Chlorierung, 14 g bei Zugabe von pulverigem $CO_3Ca$ und 14 g bei Zugabe von Marmor; in den beiden letzten Fällen mithin 79% der Theorie.

Das Dichlorylurethan ist mit Wasserdampf flüchtig, in Alkohol und Äther löslich und löst sich auch beim Erwärmen mit Salmiaklösung. Mit Kalinitritlösung färbt es sich grün unter Entwicklung brauner Dämpfe und schließlich heftiger Zersetzung mit starker Gasentwicklung. Aus wäßriger Jodkalilösung scheidet es augenblicklich Jod aus; sein Halogengehalt kann deshalb auch titrimetrisch bequem ermittelt werden.

0,2279 g gaben 0,1898 g $CO_2$ und 0,0649 g $H_2O$.
0,1135 g „ 8,8 ccm N bei 19,5° und 756 mm.
0,1859 g „ 0,3558 g AgCl.

| Berechnet für $C_3H_5O_2NCl_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 22,79 | 22,72% |
| H | 3,19 | 3,19 „ |
| N | 8,87 | 9,00 „ |
| Cl | 44,89 | 44,69 „ . |

Mehr als 10 g der Verbindung auf einmal zu destillieren, ist nicht ratsam, da gelegentlich explosive Erscheinungen durchaus nicht harmloser Art beobachtet wurden. Auf der Haut erzeugt die Verbindung Dunkelfärbung und stundenlang dauernde brennende Schmerzen.

1,7 g der Verbindung mit 1 g Urethan und der berechneten Menge Alkohol geschüttelt und sich selbst überlassen, gibt in 3 Tagen eine krystallinische Masse von $\beta$-Chloräthylidenurethan. Schüttelt man statt mit Alkohol mit 11,2 ccm n-Salzsäure, so braucht die Umsetzung zu Chloräthylidenurethan 2—3 Wochen.

### Dichlorylurethylan, $Cl_2NCOOCH_3$.

25 g Carbaminsäuremethylester werden in 300 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung und Turbinieren Chlor eingeleitet. Im übrigen wird ebenso verfahren wie bei dem Äthylderivat und so 20 g gelbes, scharf und stechend riechendes Öl gewonnen. Zugabe von pulverigem Calciumcarbonat während der Chlorierung erhöht die Ausbeute auf 24 g, d. s. 50% der Theorie. Die Verbindung, der bereits beschriebenen in allem äußerst ähnlich, siedet unter 21 mm Druck bei 56—57°.

0,1099 g gaben 0,0675 g $CO_2$ und 0,0209 g $H_2O$.
0,1073 g „ 9,1 ccm N bei 18° und 767 mm.
0,2052 g „ 0,4080 g AgCl.

| Berechnet für $C_2H_3O_2NCl_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 16,68 | 16,75 % |
| H | 2,10 | 2,13 „ |
| N | 9,73 | 10,04 „ |
| Cl | 49,26 | 49,19 „ . |

Diese Verbindung wurde hergestellt, um ihr Verhalten mit dem des Dichlorylurethans vergleichen zu können. Wenn bei ihrer Zersetzung eine Wanderung von Chlor vom Stickstoff an Kohlenstoff eintrat, so hätte dabei ein $\beta$-Chlorprodukt nicht entstehen können, und es wäre ein Chlormethylendiurethan $ClCH(NHCOOCH_3)_2$ zu erwarten gewesen. Eine solche Verbindung gedachten wir in die Dichlorylverbindung $ClCH(NCl.COOCH_3)_2$ überzuführen und hofften dann, den ClCH-Rest abspalten und das Monochloryläthan, das im Hinblick auf die Vorgänge bei der Darstellung des Chloryliminokohlensäureesters interessierte, gewinnen zu können. Es stellte sich aber heraus, daß der Dichlorylcarbaminsäuremethylester in ganz anderer Weise sich zersetzt als das Äthylderivat. Auf Jodkali- und Nitritlösung reagiert das Dichlorylurethylan ganz ähnlich dem Homologen.

### Phenyliminokohlensäurediäthylester,

### Carbanilacetal, $C_6H_5N{:}C\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ (P.).

Ein Teil des bei den verschiedenen Versuchen gewonnenen Chloryliminokohlensäureesters wurde auf die bereits früher von Houben und Schmidt[1]) angegebene Weise zum Iminokohlensäureester reduziert und dieser durch Umsetzung mit Anilinchlorhydrat in das noch unbekannte Carbanilacetal verwandelt nach der Gleichung

$$C_6H_5NH_2Cl + HN{:}C(OC_2H_5)_2 = NH_4Cl + C_6H_5N{:}C(OC_2H_5)_2 .$$

7 g Iminokohlensäurediäthylester, gelöst in etwa 20 ccm Alkohol, wurden mit 7,7 g, der auf 1 Molekel berechneten Menge, Anilinchlorhydrat versetzt und kurze Zeit geschüttelt, wobei unter sehr geringer Erwärmung sich die Umsetzung vollzieht, die sich äußerlich durch Vermehrung des festen Bodensatzes kundgibt. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird der gebildete Salmiak abdestilliert, mit wenig Alkohol gewaschen und das Filtrat im Vakuum bei etwa 40° Badtemperatur von Alkohol befreit. Dabei scheiden sich etwa 0,4 g feiner Nadeln aus, die nach Abfiltrieren, Waschen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in der Capillare bei 233° schmelzen. Sie erwiesen sich als symm. Diphenylharnstoff (Mischschmp. 232—233°). Die davon befreite Flüssigkeit wurde im Vakuum fraktioniert, wobei unter 16 mm Druck bei etwa 56° eine kleine Menge Anilin und bei 136—137° der Phenyliminokohlensäurediäthylester als etwas ölige, aber noch leicht bewegliche, schwach anilinartig riechende Flüssigkeit überging. Die Ausbeute betrug etwa 4 g.

0,1561 g gaben 0,3913 g $CO_2$ und 0,1122 g $H_2O$.
0,1647 g „ 10,9 ccm N bei 23° und 750 mm, 33% KOH.

| Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2N$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 68,35 | 68,40 % |
| H | 7,83 | 8,04 „ |
| N | 7,25 | 7,40 „ . |

Der Ester zeigt gegen verdünnte Mineralsäuren fast dieselbe Empfindlichkeit wie die Iminokohlensäureester und spaltet

[1]) Houben u. Schmidt, Ber. 46, 2453 (1913).

sich mit ihnen in Anilinsalz und Kohlensäureester. Alkalien gegenüber ist er weit beständiger.

Er bietet als Acetal des Phenylisocyanats, das sonst auf keine Weise zu erhalten ist, ein gewisses Interesse und soll auf seine Fähigkeit zu Additionsreaktionen untersucht werden, die bei Gegenwart von Wasser vorgenommen werden müssen. Bei solchen versagt das Carbanil wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Wasser.

Nachdem alle bei der Sandmeyerschen Synthese auftretenden Nebenprodukte aufgeklärt und ihre Beziehungen zur Hauptreaktion erkannt waren, wurde nun daran gegangen, den Verlauf der zum Chloryliminoester führenden Umsetzung klarzustellen. Daß sich diese auch ganz anders auffassen läßt, als Sandmeyer bzw. Nef es getan haben, bedarf kaum des Hinweises. So wäre es von vornherein nicht ganz unwahrscheinlich, wenn sich das Chlor gleichzeitig mit KOH und CNK zu Kaliumchlorid und Cyansäure,

$$\overline{HOK + Cl.Cl + KCN} = 2KCl + HOCN,$$

und diese sich als solche unter zweimaliger Anlagerung von Alkohol zu Iminokohlensäureester umsetzte. Ihre Isoform O:CNH könnte nur eine Molekel Alkohol addieren, um das — ja bereits nachgewiesene — Urethan zu erzeugen. Es wurde für zweckmäßig gehalten, zuerst die Cyanätholine darzustellen und erst mit der Kenntnis ihres Verhaltens an die theoretische Erörterung heranzutreten.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete

### freie Hydroxylamin

wurde nach der Methode von Lecher und Hofmann[1]) gewonnen, die wir durch eine Abänderung wesentlich verbessern konnten. Dies gelang einmal durch stärkere Abkühlung — wir nahmen als Kältemischung zum Ausfrieren des Hydroxylamins statt Eiskochsalz ein Gemisch von Eis, Kalinitrat und Rhodanammonium — und zweitens durch Benutzung des Umstandes, daß Hydroxylamin in Äther so gut wie unlöslich ist. Setzt man zu der vom ausgeschiedenen Kochsalz befreiten alkoholischen Hydroxylaminlösung wasserfreien Äther, so ge-

[1]) H. Lecher u. J. Hofmann, Ber. **55**, 912 (1922).

lingt es leicht, die Ausbeute an festem Hydroxylamin von 40% der Theorie — soviel erhielten Lecher und Hofmann — auf 60% zu steigern. Das Produkt wird nach dem Absaugen durch Waschen mit absolutem Äther von anhaftendem Alkohol befreit.

Die zur Umsetzung kommenden

### Formiminoesterchlorhydrate

werden zweckmäßig unmittelbar vor der Verwendung aus wasserfreier Blausäure, Chlorwasserstoff und dem entsprechenden wasserfreien Alkohol bei Gegenwart von absolutem Äther frisch dargestellt. Zur Darstellung der wasserfreien Blausäure benutzten wir das ausgezeichnete Zieglersche Verfahren[1]), das sich statt des Ferrocyankaliums des Cyankalis bedient. Der Ersatz dieses durch das billigere Cyankali-Cyannatrium-Doppelsalz gestaltete bei über 90% Ausbeute an wasserfreier Blausäure die Methode noch wirtschaftlicher.

Wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, sind auch die freien

### Formiminoester

innerhalb gewisser Grenzen existenzfähig, was angesichts der Isolierbarkeit des freien Diiminooxaläthers und des freien Cyaniminokohlensäureesters, NC.C(:NH)OR, nichts Überraschendes bietet. Doch waren Versuche, sie unmittelbar aus wäßriger Blausäure und Alkohol unter Zugabe von Cyankali als Kondensationsmittel zu gewinnen, bisher ohne rechten Erfolg.

### Formhydroximsäureäthylester,

$HC(:NOH).OC_2H_5$.

7 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol) wurden mit 250 ccm Äther überschichtet, darauf unter gutem Rühren und Kühlung durch eine Eis–Kochsalzkältemischung mit einer Lösung von 5,6 g (1 Mol) Kaliumhydroxyd in 15 ccm Wasser das Hydroxylamin in Freiheit gesetzt. Unter ständigem, gutem Rühren wurden im Laufe von 10 Minuten in kleinen Anteilen 10,9 g (1 Mol) Formiminoäthylesterchlorhydrat eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde Kaliumcarbonat zugegeben, um den Formhydroximsäureester auszusalzen und die wäßrige

[1]) K. Ziegler, Ber. 54, 110 (1921).

Schicht in einen dicken Brei zu verwandeln, von dem sich der Äther gut abgießen ließ. Der Kaliumcarbonatbrei wurde sofort mit noch etwa 100 ccm Äther gut verrührt, die beiden Ätherlösungen vereinigt und mehrere Stunden über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde dann bei 200—300 mm Vakuum und 35° Badtemperatur abgedunstet. Man erhält so 3,2 g = 36% der Theorie eines weißen oder nur schwach gelblichen Produktes. Mit einem Überschuß von Hydroxylamin zu arbeiten, erwies sich als sehr ungünstig. So sank z. B. bei einem Versuch mit 2 Mol Hydroxylamin die Ausbeute auf 20% bei größerer Unreinheit des erhaltenen Produktes.

Zur völligen Reinigung kann der Formhydroximsäureäthylester gut aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert werden, wobei eine geringe ölige Verunreinigung ungelöst zurückbleibt. Der Ester bildet dann lange farblose Nadeln, die leicht in Wasser, Aceton, Alkohol, Chloroform, mäßig leicht in Benzol, Xylol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Benzin, in ganz reinem Zustande auch in trockenem Äther nicht leicht löslich sind.

Aus einer nicht zu verdünnten Lösung in Wasser kann der Äthylester durch eine konzentrierte Kaliumcarbonatlösung ausgesalzen werden; er ist gegen Kaliumcarbonat und auch gegen Wasser bei Siedehitze längere Zeit beständig, wird jedoch durch verdünnte Säuren augenblicklich zu Hydroxylaminsalz und Ameisensäureäthylester, am Geruche kenntlich, zersetzt; ersteres wurde als Hydroxylaminchlorhydrat durch Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt (147° statt 151°) nachgewiesen.

Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung des Esters nur eine schwach braunrote Färbung. In Tetrachlorkohlenstoff gelöst, gibt er mit Chlor eine bläulichgrüne, bald verschwindende Farbe.

Der Äthylester destilliert im Vakuum von 15 mm bei 76 bis 77° unter nur geringer Zersetzung. Zur Analyse wurde zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert, der Schmelzpunkt liegt dann bei 80°.

0,1238 g gaben 0,1824 g $CO_2$ und 0,0868 g $H_2O$.
0,1835 g „ 25,7 ccm N bei 19° und 753 mm, 33% KOH.

| Berechnet für $C_3H_7O_2N$ (89,1): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 40,42 | 40,19% |
| H | 7,92 | 7,85 „ |
| N | 15,72 | 16,1 „ |

Die Darstellung wurde zuerst auf folgende Weise bei vollkommenem Ausschluß von Wasser, bei dessen Gegenwart eine zu schnelle Zersetzung des Formiminoäthylesterchlorhydrates befürchtet wurde, durchgeführt und die deshalb schon hier mitgeteilt sei, da nur mit ihrer Hilfe der entsprechende Methyl- und Propylester gewonnen werden konnte. 13,2 g Formiminoäthylesterchlorhydrat wurden in etwa 300 ccm absolutem Äther suspendiert und mit 4 g Hydroxylamin versetzt. Bei lebhaftem Schütteln schien eine Reaktion unter nur geringer Wärmeentwicklung einzusetzen. Nach Zusatz von viel Glasperlen wurde auf der Schüttelmaschine etwa zwei Stunden lang geschüttelt, hierauf der Äther abgegossen und ohne weitere Trocknung sofort im Vakuum bei 35—40° Badtemperatur abgedunstet. Die letzten Anteile des Äthers wurden schließlich im Vakuumexsiccator abgesaugt, wobei der Formhydroximsäureäthylester meist schön krystallisiert zurückblieb. Ausbeute 30—32% der Theorie (aus 20,3 g Iminoesterchlorhydrat wurden so 5,6 g = 32% Ester erhalten).

Sind die bisherigen Versuche ein Beweis für das Vorhandensein erheblicher Mengen von Formiminoäthylesterchlorhydrat in dem Kondensationsprodukt von Blausäure, Alkohol und Chlorwasserstoff, so ist folgender Versuch ebenfalls infolge der Bildung von Formhydroximsäureester ein Beweis für die Existenzmöglichkeit des freien Formiminoesters.

10,9 g (1 Mol) Formiminoäthylesterchlorhydrat wurden unter Rühren und Kühlung durch Kältemischung in eine Lösung von 4 g (1 Mol) Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser langsam eingetragen. Die Lösung war zur sofortigen Aufnahme des freigemachten Formiminoäthylesters mit 250 ccm Äther überschichtet. Nach vollendetem Eintragen wurde auf dieselbe Weise 7 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol) eingetragen. Die weitere Verarbeitung geschah, wie im ersten Versuch angegeben. Die Ausbeute betrug 1,4 g = 16% der Theorie.

Für weitere synthetische Versuche wurde noch der

Acetylformhydroximsäureäthylester,

$HC(:NOCOCH_3)\cdot OC_2H_5$,

hergestellt.

13.4 g Formhydroximsäureäthylester werden mit 25 g

($1^1/_4$ Mol) Essigsäureanhydrid übergossen, wobei man die auftretende starke Erwärmung durch Eintauchen in kaltes Wasser mildert, und dann nach freiwilligem Erkaltenlassen mit Äther aufgenommen. Zur Entfernung der Essigsäure und des überschüssigen Essigsäureanhydrids wird die ätherische Lösung mit Wasser unter Zusatz von Calciumcarbonat längere Zeit geschüttelt. Nach Zusatz von viel Natriumsulfat läßt sich der Äther gut abgießen und der Rückstand mit etwas Äther nachwaschen. Das nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wird im Vakuum fraktioniert. Unter 17 mm Druck geht bei 82° das Acetat des Formhydroximsäureäthylesters als ölige, schwach sauer riechende Flüssigkeit über. Bei einer weiteren Destillation wird das Öl geruchlos erhalten.

0,2307 g gaben 0,3850 g $CO_2$ und 0,1455 g $H_2O$.
0,1940 g „ 18,2 ccm N bei 23° und 758 mm, 33% KOH.

| Berechnet für $C_5H_9O_3N$ (131,1): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 45,79 | 45,53 % |
| H | 6,92 | 7,01 „ |
| N | 10,69 | 10,60 „. |

### Formhydroximsäuremethylester,

$HC(:NOH)\cdot OCH_3$.

Der Formhydroximsäuremethylester konnte durch Oximierung des Formiminomethylesterchlorhydrates in ätherisch-wäßriger Suspension nicht erhalten werden, als einziges Produkt erschien dabei Formamidoxim, das als Verunreinigung schon bei der Herstellung des Äthylesters manchmal beobachtet worden war. Brauchbar erwies sich dagegen die schon oben angegebene Methode der Umsetzung des Iminoesterchlorhydrates mit freiem Hydroxylamin in trockenem Äther unter völligem Ausschluß von Wasser.

21 g Formiminomethylesterchlorhydrat wurden mit 7 g Hydroxylamin und 400 ccm Äther in einer 1 Literflasche zwei Stunden lang geschüttelt. Schon während des Abdunstens des schwach grünlich gefärbten Äthers schieden sich Krystallkrusten ab. Der Rückstand wurde dann aus sehr wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 99 bis 100°.

Sie sind nicht leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, sehr leicht löslich in Wasser.

Die wäßrige Lösung gibt ähnlich wie der Äthylester nur eine schwach bräunlichrote Färbung. Chlor in Chlorkohlenstoff färbt ebenfalls bläulichgrün. Mit verdünnter Schwefelsäure tritt sofort ein süßlicher, esterartiger Geruch auf (Ameisensäuremethylester).

0,1329 g gaben 0,1569 g $CO_2$ und 0,080 g $H_2O$.
0,1592 g „ 25,8 ccm N bei 19° und 751 mm, 33% KOH.

| Berechnet für $C_2H_3O_2N$ (75,1): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 31,97 | 32,22 % |
| H | 6,71 | 6,79 „ |
| N | 18,65 | 18,47 „ . |

### Formhydroximsäure-n-propylester,

$HC(:NOH)\cdot OC_3H_7$.

Die Darstellung des Formhydroximsäure-n-propylesters gelang ebenfalls nur wieder mit freiem Hydroxylamin.

35 g Formimino-n-propylesterchlorhydrat wurden in 400 ccm trockenem Äther unter Zusatz von viel Glasperlen mit 10 g Hydroxylamin durch zweistündiges Schütteln umgesetzt. Das nach Verdunsten der wieder schwach grünlich gefärbten Lösung zurückbleibende Öl schied nach dem Stehen über Nacht lange Nadeln ab, die, von dem Öl getrennt und auf Ton abgepreßt, fast völlig weich wurden.

Nach dem Umkrystallisieren aus viel Petroläther zeigten sie den Schmp. 61—62°.

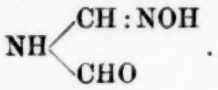
Der Propylester ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, mäßig leicht in Benzol, schwer in kaltem Ligroin und Petroläther. Die Eisenchloridreaktion ist nur sehr schwach rötlichgelb, die Färbung mit Chlor wie bei den anderen Estern blaugrün.

0,1270 g gaben 0,2156 g $CO_2$ und 0,0991 g $H_2O$.
0,1537 g „ 18,2 ccm N bei 18° und 762 mm, 33% KOH.

| Berechnet für $C_4H_9O_2N$ (103,1): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 46,58 | 46,32 % |
| H | 8,80 | 8,94 „ |
| N | 13,59 | 13,75 „ . |

Vergleichend sei noch darauf hingewiesen, daß der Schmelzpunkt für jedes höhere Homologe um ziemlich genau 19° fällt, die Löslichkeit aber mit wachsendem Molekulargewicht sehr erheblich zunimmt.

Formylformamidoxim,



Eine Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd (3 Mol) in 17 ccm Wasser wurde mit 200 ccm Äther unter Kühlung durch eine Kältemischung kräftig emulgiert und dabei langsam 4,4 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol) hingugefügt. In diese Lösung von 2 Mol Alkali und 1 Mol Hydroxylamin wurde sogleich danach 1 Mol = 10 g Blausäuresesquichlorhydrat eingetragen. Der Äther wurde nun von der wäßrigen, durch Zusatz von Natriumsulfat in einen Brei verwandelten Schicht abgegossen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum abgedunstet. Als Rückstand blieb nur eine geringe weiße Masse, die sich aus Alkohol oder Wasser umkrystallisieren ließ. Die Ausbeute betrug etwa 0,5—0,6 g.

Das Produkt ist leicht löslich in Aceton, heißem Wasser und Alkohol, mäßig leicht in Äther, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Xylol, Ligroin, Petroläther. Natronlauge löst leicht unter Gelbfärbung, die wäßrige Lösung gibt eine braunrote Eisenchloridreaktion. Der Schmelzpunkt des aus Wasser umkrystallisierten Produktes liegt bei 140° unter geringem Aufschäumen.

Die geringen, bisher erhaltenen Mengen haben eingehendere Versuche noch nicht gestattet, doch möchten wir uns die Untersuchung dieses ersten Diformamidderivates im Zusammenhange mit anderen Arbeiten noch vorbehalten.

0,1218 g gaben 0,1208 g $CO_2$ und 0,0525 g $H_2O$.
0,0911 g „ 25,5 ccm N bei 22,0° und 765 mm, 33% KOH.

| Berechnet für $C_3H_4O_2N_2$ (88,1): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 27,25 | 27,07 % |
| H | 4,58 | 4,82 „ |
| N | 31,81 | 32,08 „. |

# Die Anwendung der Rastschen Camphermethode zur Mikromolekulargewichtsbestimmung von Flüssigkeiten.

Von

**J. Houben**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Biologischen Reichs-Anstalt Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 10. September 1922.)

Vor kurzem hat Rast[1]) eine Methode der Mikromolekulargewichtsbestimmung beschrieben, die darauf beruht, die Schmelzpunktserniedrigung des Camphers zu bestimmen, die durch Zusatz einer abgewogenen Menge der fraglichen Verbindung eintritt. Die starke Gefrierpunktsdepression des Camphers, die für eine Normalität (1 Mol Substanz auf 1000 g Campher) 40 Grad beträgt, also etwa 10 mal größer ist als z. B. die des Eisessigs, gestattet, auf ein Beckmannsches Thermometer zu verzichten und mit einem gewöhnlichen, in ganze Grade geteilten Normalthermometer[2]) auszukommen, während anderseits das große Lösungsvermögen des Camphers für viele organische Stoffe die Herstellung starker Lösungen mit bequem meßbaren Depressionszahlen ermöglicht. Diese Vorteile gestatten es, das Verfahren zu einer Mikromethode zu gestalten und den Schmelzpunkt des Lösungsgemisches mit einer kleinen, in ein Capillarröhrchen eingefüllten Menge zu bestimmen. Rast hat Molekulargewichtsbestimmungen auf diese Weise an vier festen Substanzen ausgeführt und gut stimmende Werte erhalten.

Zur Bestimmung von Flüssigkeiten hat er sein Verfahren anscheinend für ungeeignet angesehen, jedenfalls weder der-

[1]) K. Rast, Ber. 55, 1051 (1922).

[2]) Auf ein Normalthermometer habe ich im Hinblick auf die häufige Ungleichheit einzelner Skalenstrecken der gewöhnlichen Instrumente trotz der gegenteiligen Ansicht Rasts nicht zu verzichten gewagt.

artige Bestimmungen mitgeteilt, noch auch die Übertragung des Verfahrens auf flüssige Verbindungen erwähnt. Er mag wie andere Fachgenossen unter dem Eindruck gestanden haben, eine solche Übertragung verbiete sich von selbst. Daß hierfür aber theoretische Gründe ausschlaggebender Art nicht ins Feld geführt werden können, ist leicht einzusehen. Denn ein Gemisch von bestimmtem Schmelzpunkt kann sich ebensowohl aus zwei festen wie aus einer festen und einer flüssigen Verbindung zusammensetzen. Das Schmelzen muß auch nicht unbedingt eine stärkere Verflüchtigung der flüssigen als der festen Substanz mit sich bringen. Denn es gibt flüssige Verbindungen von hohem, feste von niedrigem Siedepunkt. Wo man das Verfahren als Mikromethode anwendet, wird es sich freilich bei der dann erforderlichen Arbeitsweise, nach welcher auf ein Achat- oder Glasschälchen aufgebrachte Schmelze in ein Schmelzpunktsröhrchen eingefüllt werden muß, nicht ohne weiteres auf niedrigsiedende Flüssigkeiten übertragen lassen. Wohl aber gelingt die Übertragung ganz glatt bei höhersiedenden, wobei man, wie die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse zeigen, nicht einmal besonders enge Grenzen zu ziehen braucht. So gab das Acetylentetrachlorid vom Siedepunkt 147° nicht wesentlich von der Theorie abweichende Zahlen.

Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, Gemische mit mäßigen bis kleinen Depressionen zu wählen. So gab eine Campher–Heptylalkoholschmelze von 31° Schmelzpunktdepression ein um 10 Einheiten zu hohes Molekulargewicht für den Alkohol, während ein Gemisch von 14° Depression genau stimmende Zahlen lieferte. Trotz dieses und ähnlicher Befunde und der dem Depressionsgesetz gezogenen Grenzen ist aber auch der entgegengesetzte Weg versucht worden, durch Verwendung von Schmelzen starker und übermäßiger Depressionen die Methode für leichtsiedende Flüssigkeiten geeignet zu machen. Bei den leichtflüchtigen Flüssigkeiten handelt es sich im allgemeinen um Substanzen von niedrigem Molekulargewicht, so daß ein Mol eine verhältnismäßig nicht so große Menge vorstellt. Das Ziel dieser Arbeitsweise war, den Schmelzpunkt der Mischung möglichst tief unter den Siedepunkt des leichtflüchtigen Stoffs herabzudrücken, so

| Substanz | Siedepunkt | Mischung | Schmelzpunkt der Mischung | $\Delta$ | | M | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. |
| n-Heptylalkohol | 175° | 0,0092 g Substanz<br>0,2272 g Campher | 162°<br>161<br>161 = 161° | 14,0° | 14° | 116 | 116 |
| Geraniol | 229° | 0,0185 g Substanz<br>0,1651 g Campher | 148°<br>146<br>147 = 147° | 29,1° | 28° | 154 | 160 |
| Terpineol | 212° | 0,0148 g Substanz<br>0,1735 g Campher | 152°<br>152<br>152 = 152° | 22,2° | 23° | 154 | 148 |
| Salicylsäuremethylester | 224° | 0,0055 g Substanz<br>0,0955 g Campher | 159°<br>159<br>158 = 159° | 15,2° | 16° | 152 | 144 |
| Anthranilsäuremethylester | 132° bei 14 mm | 0,0187 g Substanz<br>0,2239 g Campher | 152°<br>153<br>152 = 152° | 22,1° | 23° | 151 | 145 |
| Anilin | 182° | 0,0130 g Substanz<br>0,3143 g Campher | 158°<br>157<br>159 = 158° | 17,8° | 17° | 93 | 97 |
| n-Decylalkohol | 231° | 0,0190 g Substanz<br>0,2241 g Campher | 154°<br>155<br>153 = 154° | 21,5° | 21° | 158 | 162 |
| Benzylbenzoat | 345° | 0,0332 g Substanz<br>0,3197 g Campher | 156°<br>154<br>155 = 155° | 19,6° | 20° | 212 | 208 |
| Äthylbenzoat | 212° | 0,0067 g Substanz<br>0,0857 g Campher | 153°<br>152<br>154 = 153° | 20,9° | 22° | 150 | 142 |
| Methylnonylketon | 224° | 0,0099 g Substanz<br>0,1321 g Campher | 156°<br>158<br>159 = 158° | 17,6° | 17° | 170 | 176 |
| Benzonitril | 191° | 0,0151 g Substanz<br>0,3015 g Campher | 155°<br>156<br>155 = 155° | 19,5° | 20° | 103 | 100 |
| Acetylentetrachlorid | 147° | 0,0307 g Substanz<br>0,5375 g Campher | 162°<br>162<br>164<br>161 = 162° | 13,6° | 13° | 168 | 176 |

daß bei der nötigenfalls im zugeschmolzenen Röhrchen oder unter Preisgabe des Mikrocharakters der Methode durch Eintauchen des Thermometers in die Schmelze zu bewirkenden Schmelzpunktbestimmung nichts des flüchtigen Stoffs verloren ginge. Hier sind einzelne ermutigende Werte, im allgemeinen aber noch keine brauchbaren Ergebnisse erzielt worden. Immerhin aber ist heute der schönen Rastschen Methode bereits ein erheblich erweitertes Anwendungsgebiet gesichert, so daß sie sich bald in allen Laboratorien einbürgern dürfte.

Herrn Regierungsrat Dr. Hilgendorff danke ich an dieser Stelle noch besonders für die wertvolle mir geleistete Hilfe.

# Über Komplexe mit der Koordinationszahl 5.

Von

**A. Schleicher, H. Henkel** und **L. Spies.**

[Mitteilung aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.]

Die Versuche der vorliegenden Arbeit wurden aus Mitteln der Liebig-Stiftung bestritten.

(Eingegangen am 3. August 1922.)

## Einleitung.

Nachdem die Konstitution der Komplexe mit der Koordinationszahl 4 und 6 durch die Koordinationslehre eine befriedigenden Aufklärung erhalten hat, entsteht die Frage nach der Konstitution von Komplexen mit anormaler Koordinationszahl. Solche sind durchaus nicht selten[1]), doch sind die Komplexe entweder sehr unbeständig, oder es bildet das zugehörige Zentralatom andere — normale — Komplexe, deren Konstitution nicht sicher erkannt ist. So kennt man vom $CuSO_4$ ein Pentammin, das über $H_2SO_4$ beständig ist, ferner bilden Zn und Cd Pentammine und Pentaphenylhydrazine, wie auch Co und Ni; Cu bildet ein Pentapyridin usw. Beim Platin nun, welches ein von Cleve[2]) dargestelltes $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_3]SO_4$ bildet, kennt man die Konstitution der Komplexe mit den Koordinationszahlen 4 und 6, so daß es möglich sein dürfte, jenes Salz als eine Zwischenstufe aufzufassen. Es galt daher zunächst, von Platosalzen ausgehend, zu einem der theoretisch möglichen Isomeren zu gelangen.

---

[1]) Vgl. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbb. Stuttgart 1919, S. 253 u. f.

[2]) K. Sv. Vet. Akad. Handl. **10**, No. 9, 76 (1872).

## Über die isomeren Dijododianilinplatine.

Von **H. Henkel.**

Da Cleves Salz, $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_3]SO_4$, durch Behandeln von cis-$[Pt(NH_3)_2SO_4]$ mit Anilin entsteht, so wurde versucht, von einem trans-Salz, z. B. von tr-$[Pt)NH_3)_2J_2]$, auszugehen. Dieses wurde nach Angaben von Ramberg[1]) dargestellt. Beim Behandeln desselben mit Anilin entstand in außerordentlich geringer Menge das tr-$[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2]J_2$, dagegen in guter Ausbeute bronzefarbenes tr-$[PtC_6H_5NH_2)_2J_2]$, neben einem violetten amorphen Pulver.

| Analyse: | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Pt | 30,74 | 30,58 30,65 % |
| J | 39,96 | 39,85 %. |

Beim Versuch, tr-$[Pt(C_6H_5NH_2)_2J_2]$ durch direktes Behandeln von $PtJ_2$ mit Anilin darzustellen, wurde eine neue, hellgelb krystallisierende Verbindung derselben Zusammensetzung gefunden, die sich im Laufe der Untersuchung als das zugehörige cis-Isomere herausstellte.

| Analyse: | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Pt | 30,74 | 30,91 %. |

Der Beweis wurde derart erbracht, daß cis-$[Pt(NH_3)_2J_2]$ mit Anilin behandelt wurde und dabei zu demselben cis-Körper führte, wie die direkte Behandlung von $PtJ_2$ mit Anilin. Das cis-$[Pt(NH_3)_2J_2]$ wurde erhalten, indem nach Ramberg[1]) $K_2PtCl_4$ mit Ammoniak behandelt wurde.

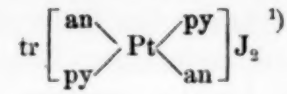
Es entstehen bei dieser Reaktion drei Verbindungen: cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4)$ und $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$, die erste in einer Ausbeute bis zu 80%.

Durch ihre verschiedene Löslichkeit lassen sich die drei Stoffe leicht trennen. Durch Behandeln des cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit neutralem $AgNO_3$ entstand das cis-$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$, das durch Versetzen mit Jodkalium in das cis-$[Pt(NH_3)_2J_2]$ überging. In diesem lassen sich die beiden Jodatome durch Behandeln mit neutralem $Ag_2SO_4$ durch die Gruppe $SO_4$ ersetzen und es entsteht das Ausgangsprodukt zu Cleves Salz.

---

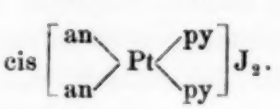
[1]) Z. f. anorg. Chem. 83 (1913).

Zur weiteren Stütze der Untersuchung der beiden Isomeren wurden beide mit Pyridin behandelt. Dabei liefert das trans-Salz



[1])

und das cis-Salz



Analyse zu tr-$[Pt(an)_2(py)_2]J_2$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Pt | 24,61 | 24,58 %. |

Beide Verbindungen sind Elektrolyte — die beiden Jodatome sind durch $AgNO_3$ in der Kälte fällbar — im Gegensatz zu den beiden Ausgangskörpern. Behandelt man nun diese Jodide in Anlehnung an eine Beweisführung von A. Werner[2]) mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht beim trans-Salz ein Gemisch von gelben tr-$[Pt(an)_2J_2]$ und weißen tr-$[Pt(py)_2J_2]$, während das cis-Salz einheitlich tr-$[Pt(an)(py)J_2]$ bildet.

Weiterhin wurde der Unterschied zwischen cis- und tr-$[Pt(an)J_2]$ im Verhalten gegen Äthylendiamin gezeigt. Ersteres löst sich leicht im wäßrigen Äthylendiamin[3]), während letzteres nur schwer löslich ist. Beim Versuch, das aus dem cis-Salz entstandene Produkt durch Zusatz von Alkohol abzuscheiden, entstand ein braunes Öl, das sich erst beim mehrmaligen Abdampfen im Vakuum und Behandeln mit Wasser zur Krystallisation bringen ließ. Es ist weißes $[Pt(en)_2]J_2$ und nicht wie zu erwarten war cis-$[Pt(an)_2en]J_2$.

Aber auch das tr-$[Pt(an)_2J_2]$ lieferte dasselbe $[Pt(en)_2]J_2$ jedoch noch schwieriger, weil ja hierbei eine vollständige Umlagerung des Moleküls erfolgt.

Dasselbe $[Pt(en)_2]J_2$ entstand in leichter Weise über das $[Pt(en)J_2]$ durch Behandeln von $PtJ_2$ mit wäßrigem Äthylendiamin. Dieses $[PtenJ_2]$ bildet glänzende, gelbe Krystallnadeln.

| Analyse: | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Pt | 38,34 | 38,21 %. |

[1]) an = Anilin; py = Pyridin.

[2]) Z. f. anorg. Chem. 3, 310 (1893).

[3]) In den Formeln als „en“ bezeichnet.

Das in Wasser gelöste $[Pt(en)_2]J_2$ zeigt zu verdünnter Schwefelsäure ein eigenartiges Verhalten; es tritt dabei eine Farbänderung von Farblos in Gelb ein unter Ausscheidung von $PtJ_2$. Nach Abfiltrieren des $PtJ_2$ und freiwilligem Verdunsten der gelben Lösung entsteht eine durch seine goldähnliche Farbe auffallende Verbindung, deren Konstitution der Gegenstand einer weiteren Arbeit ist.

---

## Über die Konstitution des Dichloro-diäthylendiamin-plato-chlorids.

Von **L. Spies.**

Um zu einer anderen beständigeren Verbindung mit der Koordinationszahl 5 zu gelangen, wurde zunächst versucht, an Diäthylendiamin-plato-chlorid unter verschiedenen Bedingungen Ammoniak bzw. Pyridin anzulagern. Diese Versuche hatten jedoch keinen Erfolg.

Da Komponenten von basischem Charakter nicht aufgenommen wurden, ist die Möglichkeit der Einlagerung solcher saurer Natur nicht ausgeschlossen.

Kurnakow[1]) hat bei Gelegenheit einer Untersuchung: „Über die Beziehung zwischen Farbe und Konstitution bei den Haloiddoppelsalzen" das Diäthylendiamin-plato-chlorid mit Chlorgas behandelt und einen orangegelb gefärbten Körper erhalten, den er nicht weiter untersucht hat.

Durch Einleiten von Chlor in verschiedenen Zeiteinheiten gelang es mir nicht, die Angaben von Kurnakow zu bestätigen. Je nach den Versuchsbedingungen erhielt ich drei verschiedene wasserhaltige Verbindungen des $Pten_2Cl_4$.

Nach dem Ausfällen des chlorierten Salzes mit absolutem Alkohol schied sich ein weißer, gut krystallisierter Körper aus von der Formel $Pten_2.Cl_4.2H_2O$.

| Analyse: | Gefunden: | Berechnet: | |
|---|---|---|---|
| Pt | 39,56 | 39,59 % | |
| 2 Cl | 14,59 | 14,38 „ | durch Fällung mit Silbernitrat in der Kälte |
| 2 Cl | 14,12 | 14,38 „ | durch Kochen des Filtrats mit Silbernitrat |
| $H_2O$ | 7,19 | 7,31 „ | |

[1]) Z. f. anorg. Chem. 17, 226 (1898).

Ließ ich die chlorierte Lösung längere Zeit über Phosphorpentoxyd stehen, so schossen verschieden gefärbte Krystalle an, die sich durch Krystallisation trennen ließen. Der eine Körper war in so kleiner Ausbeute vorhanden, daß eine Untersuchung nicht möglich war. Durch fraktionierte Krystallisation ließen sich die beiden Verbindungen vollständig voneinander trennen. Nach längerem Stehen schieden sich aus der schwach gelb gefärbten Mutterlauge schön ausgebildete Verwachsungs- und Durchdringungszwillinge aus von gelblicher Farbe und der Formel $Pten_2Cl_4.1H_2O$.

| Analyse: | Gefunden: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| Pt | 40,84 | 41,25 | 41,08 % |
| Cl | 29,38 | | 29,8 „ |
| $H_2O$ | 3,6 | | 3,78 „ . |

Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade eingeengt. Dabei schied sich ein Salz von der Formel $Pten_2Cl_4.3H_2O$ aus.

| Analyse: | Gefunden: | Berechnet: | |
|---|---|---|---|
| Pt | 38,35 | 38,18 % | |
| 2 Cl | 14,32 | 13,87 „ | Fällung mit $AgNO_3$ in der Kälte |
| 2 Cl | 13,43 | 13,87 „ | Fällung des Filtrats mit $AgNO_3$ |
| $H_2O$ | 10,20 | 10,55 „ . | |

Der Nachweis, daß es sich bei diesen wasserhaltigen Verbindungen um Hydrate handelte, konnte dadurch erbracht werden, daß durch Umsetzung mit Kaliumplatinchlorür bei sämtlichen Verbindungen eine weißbraune, wasserunlösliche Substanz entstand, der auf Grund der Platinanalyse die Formel $Pt_2en_2Cl_6$ zukam. Ihre Konstitution ist wahrscheinlich $[Pten_2Cl_2]PtCl_4$.

Es ergibt sich hieraus, daß die Verbindungen als Hydrate des Dichloro-diäthylendiamin-plate-chlorids anzusprechen sind.

Durch Einwirkung von Chlor auf Diäthylendiamin-platochlorid findet also nicht eine Einlagerung eines einzigen Chloratoms statt, sondern es werden unter Erhöhung der Wertigkeit des Platinatoms sofort zwei Chloratome aufgenommen.

Ebenso resultierte beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von Diäthylendiamin-plato-chlorid mit alkoholischer Bromlösung eine gelbe Verbindung, die sich an der Luft allmählich grün färbte, von folgender Zusammensetzung: $[Pten_2Br_2]_2Cl_2.2H_2O$.

Beim Versetzen mit Silbernitrat fiel ein weißer, käsiger Niederschlag aus.

| Analyse: | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| Pt | 33,4 | 33,53 % |
| $H_2O$ | 6,55 | 6,83 „ . |

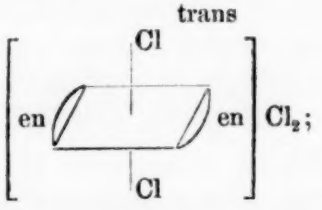
Mit Kaliumplatinchlorür bildete sich ein gelbes, wasserunlösliches Salz.

Obgleich vorauszusehen ist, daß beide Chloratome der oben beschriebenen Verbindungen in trans-Stellung zur Ebene der beiden Äthylendiaminmoleküle treten, wurden doch einige Versuche gemacht, um dies zu erhärten.

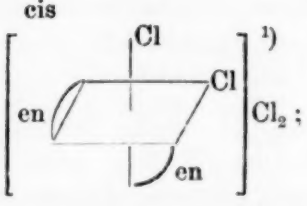
Der Versuch, ein weiteres Molekül Äthylendiamin durch Kochen mit der Base auf dem Wasserbade einzulagern, gelang nicht.

Sodann wurden Versuche gemacht, zu dem bereits erhaltenen Dichloro-diäthylendiamin-plate-chlorid das theoretisch mögliche Isomere darzustellen.

trans




cis




[1])

Zu diesem Zwecke stellte ich zunächst aus dem Dichlormonoäthylendiaminplatin [PtenCl$_2$] durch Chlorieren das Tetrachloro-monoäthylendiaminplatin dar. Diese Verbindung bildet schön ausgebildete gelbe Krystalle.

| Analyse: | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| Pt | 49,09 | 49,1 % |
| Cl | 35,75 | 36,02 „ . |

Durch Kochen dieses Tetrachlor-monoäthylendiaminplatins mit Äthylendiamin bildete sich nicht das erwartete Isomere, sondern das weiße Triäthylendiamin-plate-chlorid, das bereits von Werner[2]) auf anderem Wege erhalten und in die optisch aktiven Komponenten gespalten worden ist.

| Analyse: | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| Pt | 37,36 | 37,73 % . |

[1]) Zu erwarten ist natürlich nur das Racemat.

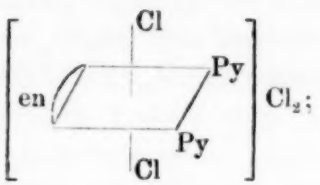
[2]) Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Gesellsch. Zürich 62, 553 (1917).

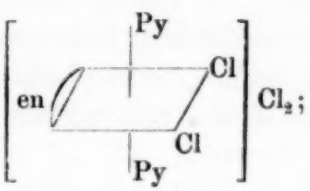
Durch Versetzen des Tetrachloro-monoäthylendiamin-platochlorid in der Kälte mit Pyridin bildete sich ein Salz von der Formel $PtenPy_2Cl_4$.

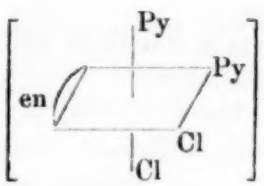
| Analyse: | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| Pt | 35,36 | 35,15 % |
| Gesamt-Cl | 25,19 | 25,45 „ |
| 2 Cl | 12,4 | 12,77 „ . |

Es wurde versucht, durch die stärkere Äthylendiaminbase das schwächere Pyridin zu verdrängen, um so zu dem gesuchten Isomeren Dichloro-diäthylendiamin-plate-chlorid zu gelangen.

Theoretisch sind von dem Dipyridinomono-äthylendiamin-plate-chlorid drei Isomere möglich:

I. 


II. 


III. 


Die Verdrängung des Pyridins durch Äthylendiamin gelang. Die erhaltene Verbindung erwies sich jedoch nach dem Trocknen als übereinstimmend mit dem durch Chlorieren des Diäthylendiamin-plato-chlorids erhaltenen Salz.

Die experimentellen Ergebnisse erlauben auch, zwischen den drei möglichen Formeln für das Dipyridino-monoäthylendiamin eine Entscheidung zu treffen. Formel II scheidet von vornherein aus, weil sich die Pyridinmoleküle durch ein Äthylendiaminmolekül ersetzen lassen. Da das auf diesem Wege erhaltene Dichloro-diäthylendiamin-plate-chlorid mit dem früher erhaltenen in Aussehen und Verhalten übereinstimmt, gelten auch für das Dipyridino-monoäthylendiamin-plate-chlorid dieselben Überlegungen, wie für das Dichloro-diäthylendiamin-plate-chlorid. Ich lege deshalb dem Dipyridino-monoäthylendiamin-plate-chlorid die Formel I bei.

## Zusammenfassung.

1. Die Versuche, einen zu Cleves $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_3]SO_4$ isomeren Komplex, ausgehend von einem tr-$[Pt(NH_3)_2X_2]$, darzustellen, schlugen fehl, führten jedoch zum tr-$[Pt(C_6H_5NH_2)_2J_2]$, dessen Konstitution durch Gegenüberstellen mit cis-$[Pt(C_6H_5NH_2)_2J_2]$ aus Synthese und chemischen Verhalten beider gegenüber Pyridin und Äthylendiamin festgelegt wurde. Außerdem wurde das $[PtenJ_2]$ dargestellt und $[Pten_2]J_2$ auf fünf verschiedenen Wegen erreicht.[1])

2. Die Behandlung von $[Pten_2]Cl_2$ mit Ammoniak und Pyridin lieferte ebenfalls keinen Komplex mit der Koordinationszahl 5. Die Einlagerung von Cl und Br führte zu $[Pten_2Cl_2]Cl_2 . 1H_2O$, $-.2H_2O$, $-.3H_2O$ und $[Pten_2Br_2]Cl_2 . 2H_2O$. Die Konstitution dieser als Hydrate des tr-$[Pten_2Cl_2]Cl_2$ bzw. $[Pten_2Br_2]Cl_2$ wird durch Umsetzung mit $K_2PtCl_4$, Äthylendiamin und Pyridin erwiesen.[2])

---

[1]) H. Henkel, „Über zwei neue Komplexe des zweiwertigen Platins". Diss. Aachen 1922.

[2]) L. Spies, „Über die Konstitution des Dichloro-diäthylendiamin-plate-chlorids". Diss. Aachen 1922.

# Einiges über die Kohlenschwimmaufbereitung.

Von

**Kuno Wolf.**

(Eingegangen am 13. Juli 1922.)

Zeitlich einander folgende technische Fortschritte sind immer kausal miteinander verknüpft. Jedes neue Verfahren, jede neue Maschine oder Apparatur setzt ältere unvollkommenere Verfahren und Einrichtungen voraus. Der augenblickliche Stand der Technik ist immer die Resultierende aus den technischen Erfahrungen der Vergangenheit. Und diese Resultierende ändert sich von Tag zu Tag und mit ihr auch unsere Anschauungen, unser Einblick in die Mechanik des Geschehens.

Mit der Schwimmaufbereitung der Erze[1]) ist die Kohlenschwimmaufbereitung kausal verknüpft. Das Verständnis der letzteren ist nur unter Voraussetzung der ersteren möglich. Im folgenden seien daher zunächst die Grundlagen der Erzschwimmaufbereitung skizziert.[2])

I. Alle Schwimmaufbereitungsmethoden der Erze bestehen darin, daß meist auf eine bestimmte, recht kleine Korngröße zerkleinerte Erzmaterialien, die spezifisch schwerer als Wasser

[1]) Die Fachausdrücke für diesen Teil der Erzaufbereitung haben sich aus einem Chaos empirischer Versuche ab 1885 entwickelt. Mit dem technischen Fortschritt hat sich deren Begriffsinhalt geändert. Die Fachliteratur, insbesondere die ältere und die Patentliteratur, ist daher mit Vorsicht zu genießen. — Der Ausdruck Schwimmaufbereitung ist in den folgenden Ausführungen gleichbedeutend mit Schaumschwimmaufbereitung. Der aus der englischen und amerikanischen Literatur stammende Begriff: „flotation" ist zweifellos der umfassendere. Wortkombinationen mit „flotation" haben zwar den Vorzug der Kürze, aber nicht immer den der Schärfe.

[2]) Hinsichtlich der geschichtlichen Entwicklung der Erzschwimmaufbereitung sei unter anderem auf P. Vageler, „Die Schwimmaufbereitung der Erze" S. 1—7, 1921 und auf die Werke von Hoover, Megraw, Taggart hingewiesen.

sind, derartig zum Schwimmen auf der Oberfläche der Erztrübe veranlaßt werden, daß gleichzeitig eine möglichst weitgehende Trennung von den Gangartteilchen stattfindet. Um diese Trennung praktisch herbeizuführen, benötigt man verhältnismäßig wenig Hilfsmittel. Ein oben offener, vertikal stehender Behälter mit am Boden befindlichen verschließbaren Öffnungen zum Lufteinleiten, Entleeren und mit einem eingebauten Rührwerk, genügt als einfaches Modell eines Flotationsapparates. In diesen Apparat wird die Erztrübe gegeben, die praktisch so gewählt wird, daß auf einen Gewichtsteil zerkleinertes Erzmaterial 4—5 Gewichtsteile Wasser kommen. Nach erfolgter Zugabe von Flotationsmitteln, beispielsweise Schwimm- und Schaummittel, oder während dieser Zugabe wird das Rührwerk in Gang gesetzt unter gleichzeitigem Einpressen von Luft. Der erzbeladene Schaum fließt oben aus dem Mischbehälter ab. Das Verhältnis zwischen Konzentrat und Ausbringen ist für die Rentabilität ausschlaggebend. — Die Stellung der Flotationsverfahren innerhalb der allgemeinen Aufbereitung ist kurz diese: Es werden zurzeit bereits mehr als 80 Millionen Tonnen Erz pro Jahr verarbeitet, wobei zu berücksichtigen ist, daß der größte Anteil des nach Schwimmverfahren aufbereiteten Materiales bereits die Naßaufbereitung passiert hat. Außer den Abgängen der Naßaufbereitung kommen solche Erze als Ausgangsmaterial in Betracht, die entweder für die sonst üblichen Aufbereitungsmethoden zu arm sind oder solche, die Erzmineral und Gangart oder andere Erzmineralien untereinander in solch feinster Verwachsung führen, daß eine Trennung nach anderen Methoden praktisch versagt. Mit Hilfe der Schwimmaufbereitung werden derartige Erze mit möglichst geringen Unkosten von der Gangart und voneinander getrennt. Man erhält hochprozentige verkaufs- und hüttenfähige Produkte.[1])

Auch die Erzschwimmaufbereitung ist aus rein empirischen Versuchen hervorgegangen. Die Phasenverschiebung zwischen Praxis und Theorie blieb zunächst eine sehr erhebliche; der wissenschaftliche Dilettantismus feierte Orgien. Wer jemals die geschichtliche Entwicklung der Flotationstechnik

[1] Br. Simmersbach, Glasers Ann. 1922, S. 183—187.

beschreibt, wird nicht umhin können, festzulegen, daß in keiner anderen technischen Literatur der letzten 40 Jahre so viel sinnlose Behauptungen in dogmatisch-wissenschaftlicher Form aufgestellt, so viel richtige Beobachtungen so falsch interpretiert wurden, wie gerade auf diesem Gebiete. Erfreulicherweise haben sich die Dinge nach dieser Seite hin in den letzten 15 Jahren wesentlich gebessert. Letzteres dank der Entwicklung der physikalischen Chemie, dank dem von immer weiteren Kreisen der Kolloidforschung entgegengebrachten Verständnis. Es besteht heute darüber kein Zweifel mehr, daß die Schwimmaufbereitung ein physikalisch-chemisches Problem, speziell auf dem Gebiete der Kolloidchemie, darstellt. Trotzdem für viele Erzvorkommen dieses Problem praktisch gelöst ist, steht eine einheitliche Theorie noch aus. Zwar liegt eine Reihe wichtiger theoretischer Ansätze vor, die erkennen läßt, daß die in der Erztrübe während der Schwimmaufbereitung sich abspielenden Vorgänge Gesetzmäßigkeiten von allgemeiner Geltung gehorchen, das Schwimmaufbereitungsproblem bleibt aber nach wie vor noch immer ein sehr verwickeltes. Nur zu leicht entstehen Trugschlüsse, insbesondere dann, wenn es einem gelingt, einen ordnenden Grundsatz auf ein bisher ungeordnetes Gebiet von Erscheinungen anzuwenden.[1]) Von diesem Gesichtspunkte aus sind alle theoretischen Ansätze zu beurteilen. Es ist somit ohne weiteres verständlich, daß der eine auf Benetzbarkeit, Oberflächenspannung, Randwinkelmessung, der andere auf Adsorption und Koagulation schwört, und schließlich ein Dritter, um ganz sicher zu gehen, die Ergebnisse der modernen Atomforschungen (Stark, Bohr, Sommerfeld, Fajans, Kossel) mit Werners grundlegenden Arbeiten zu verknüpfen sucht. Führen derartig einseitig orientierte Einstellungen auch niemals zu einem, insbesondere die Praxis voll befriedigenden Endergebnis, die moderne Flotationstechnik verdankt gerade diesen konsequent theoretisch und experimentell durchgeführten Untersuchungen ihren neuerdings so erfreulichen Aufschwung. In diesem Zusammenhange möge einiges über Randwinkel und deren Bedeutung für das Verständnis der Flotationsvorgänge mitgeteilt werden.

[1]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 1, 1922.

Bringt man einen Tropfen einer beliebigen Flüssigkeit auf eine ebene Grenzfläche eines festen Körpers, so läßt sich über sein Verhalten von vornherein nichts Allgemeines aussagen. Entweder bleibt der Tropfen kugelförmig liegen, oder er zerfließt völlig und breitet sich über die feste Ebene aus, oder es tritt keiner dieser Grenzfälle ein, der Tropfen fließt nur teilweise aus, die Grenzflächen flüssig-gasförmig und fest-flüssig schneiden sich in einem bestimmten Winkel, den man als Randwinkel bezeichnet. Man hat so die drei Fälle der Nichtbenetzung, der völligen Benetzung und der teilweisen Benetzung mit der Bildung eines Randwinkels. Die Grenzflächenspannung eines festen Stoffes gegen eine reine Flüssigkeit ist für die Erscheinungen der Benetzung und der Verdrängung zweier Flüssigkeiten wichtig. Da man im allgemeinen ein Grenzflächenspannung eines festen Stoffes gegen ein Gas oder gegen eine Flüssigkeit nicht messen kann, gelangt man nur zu qualitativen Beziehungen, die für viele Erscheinungen bedeutsam sind.[1])

Wird irgendein feingemahlenes Erz mit Wasser gemischt, vorzugsweise derart, wie es bei der Schwimmaufbereitung üblich ist, so läßt sich folgendes beobachten. Das Gemisch erscheint zunächst homogen; nur die gröbsten Teilchen setzen sich am Boden des Mischgefäßes ab, es entsteht eine deutliche Grenzfläche zwischen diesen und der darüber stehenden Erztrübe. Nach kurzer Zeit beobachtet man in der Nähe der freien Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht aus klarem Wasser, die von der Erztrübe durch eine Fläche getrennt wird, die fast so scharf ist wie die zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten. Die Dicke dieser Schicht klaren Wassers nimmt zu, während die Teilchen in der darunter befindlichen Erztrübe sich zusammenballen und zu Boden sinken. Eine Probe der Erztrübe läßt unter dem Mikroskop eine große Anzahl kleiner Gasbläschen, die mit winzigen Erzteilchen beladen sind, erkennen. Das Absetzen schreitet weiter fort, bis schließlich das Mischgefäß am Boden eine dicke Schicht abgeschiedener Teilchen und darüber klares Wasser aufweist.

Ganz andere Verhältnisse treten jedoch auf, wenn man

---

[1]) H. Freundlich, a. a. O., S. 22, 211.

von vornherein der Erztrübe eine kleine Menge Wasserglas zusetzt. Auch jetzt sinken die gröbsten Teilchen zu Boden, in dem oberen Teile der Erztrübe beobachtet man, wie jedes Teilchen von seinem benachbarten getrennt bleibt und entsprechend seiner Größe allmählich zu Boden sinkt. Letzterer Vorgang kann, je nachdem, Stunden, Wochen, Monate dauern.

Im ersten Falle erfolgte Sedimentation nebst Flockenbildung, im zweiten Falle entstand eine Suspension von kürzerer bzw. längerer Lebensdauer. Ein Erfahrungssatz[1]) der Schwimmaufbereitung besagt nun: Was sedimentiert und ausflockt, kann flottiert werden: was in Suspension bleibt (im sogen. Solzustand) ist nicht flottierbar. E. Edser[2]) weist zunächst darauf hin, daß bislang in der Literatur das Verhalten der Teilchen einer Suspension durch die Annahme voneinander abstoßenden Teilchen mit gleicher Ladung erklärt, dagegen wenig über das Zusammenballen der Teilchen in einer einfachen Erztrübe ohne Elektrolytzusatz ausgesagt wird. Für letzteren Fall zieht Edser den Randwinkel in Betracht.

Es sei $s_1$ die Oberflächenspannung des festen Körpers, $s_2$ die der Flüssigkeit, $s_{12}$ die Grenzflächenspannung des festen Stoffes gegen die Flüssigkeit. Zwischen diesen drei Größen besteht die Beziehung:

$$s_1 - s_{12} = k \cdot s_2.$$

Es sei $A$ die Arbeit pro Flächeneinheit der Grenzfläche festflüssig, die geleistet werden muß, um die Flüssigkeit von dem festen Körper zu trennen, mit anderen Worten: um die Anziehungskraft zwischen Flüssigkeit und festem Körper zu überwinden. Da durch diese Arbeit $A$ aus der Grenzfläche mit der Energie $s_{12}$ pro Flächeneinheit, eine freie feste Oberfläche mit der Energie $s_1$ und eine freie Flüssigkeitsoberfläche mit der Energie $s_2$ pro Flächeneinheit entstehen, gilt die Beziehung:

$$s_{12} + A = s_1 + s_2$$
$$A = s_1 + s_2 - s_{12} = (1 + k) \cdot s_2.$$

---

[1]) H. L. Sulman, Trans. Instit. Min. Met. 29, S. 44 (1920).

[2]) E. Edser, 4. Report on Colloid-Chemistry, S. 263—326. 1922. (Department of Scientific and Industrial Research.)

Herr Prof. Edwin Edser war so liebenswürdig, mir vor Erscheinen des 4. Berichts Korrekturabzüge seiner Abhandlungen zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Hieraus ergeben sich folgende drei Fälle:

1. $k = 1$. In diesem Falle ist der Randwinkel $= 0$ und

$$A = 2\,s_2.$$

Die zur Trennung der Flüssigkeit von dem festen Körper aufgewandte Arbeit ist identisch mit der Arbeit, welche zur Trennung der Flüssigkeit selbst in zwei Teile an irgendeiner im Inneren derselben gewählten Grenzfläche erforderlich ist. Mit anderen Worten: die Anziehungskraft in der Grenzfläche fest-flüssig ist identisch mit derjenigen, welche ausgeübt würde, wenn an Stelle des festen Körpers Flüssigkeit tritt.

2. $k < 1$. In diesem Falle ist $k = \cos\alpha$, worin $\alpha$ der Randwinkel zwischen der Grenzfläche flüssig-gasförmig und fest-flüssig:

$$A = (1 + \cos\alpha)\cdot s_2 < s_2,$$

so daß die an der Grenzfläche fest-flüssig ausgeübte Anziehungskraft kleiner ist als diejenige, die auftreten würde, wenn an Stelle des festen Körpers Flüssigkeit tritt.

3. $k > 1$. In diesem Falle ist

$$A = (1 + k)\cdot s_2 > 2\,s_2,$$

so daß die an der Grenzfläche fest-flüssig ausgeübte Anziehungskraft größer ist als diejenige, die auftreten würde, wenn an Stelle des festen Körpers Flüssigkeit tritt.

Sind zwei Teilchen in einer Flüssigkeit suspendiert, ihre gegenseitige Entfernung klein, so genügen die Bedingungen des 2. Falles, um eine Anziehung zwischen ihnen hervorzurufen, und da aus diesen Bedingungen ein bestimmter Randwinkel resultiert, sind die Teilchen schwimmfähig. Auf diese Weise kann die Tatsache erklärt werden, daß sedimentierende bzw. ausflockende Teilchen in einer Flüssigkeit an deren Oberfläche zum Schwimmen gebracht werden können. Unter den Bedingungen des Falles 3, unter denen kein Randwinkel möglich ist, werden die Teilchen untereinander sich abstoßen; im Falle 1 werden die Teilchen einander weder anziehen, noch abstoßen. In den beiden letztgenannten Fällen bleiben die Teilchen voneinander getrennt in der Flüssigkeit und bilden — falls sie genügend klein sind — eine mehr oder weniger beständige Suspension.

Wichtig für den Vorgang des Zusammenballens der Teilchen ist die Gegenwart feiner Gasbläschen in der Erztrübe. Ein in der Erztrübe sich bewegendes Gasbläschen hat außerdem die Gelegenheit, solche Teilchen zu sammeln, die zu fein verteilt sind, um aufeinander eine Anziehung auszuüben. Die Bedingung dafür, daß Teilchen einander anziehen, wenn sie einander hinreichend nahe sind, befähigt auch die Gasbläschen zum Anhaften an die Teilchen; in beiden Fällen hat der Randwinkel einen bestimmten Grenzwert.[1])

Die Randwinkeltheorie hat die Schwimmaufbereitung ungemein befruchtet, trotzdem noch viele Fragen offen bleiben, so z. B. die Frage, ob eine teilweise Benetzung und Verdrängung als Gleichgewichtszustand mit der Ausbildung eines eindeutig bestimmten Randwinkels vorkommt. Bislang fehlt noch immer ein Beispiel, in dem der Randwinkel die Forderungen erfüllt, die er erfüllen müßte, wenn er einem Gleichgewichtszustande entspräche.[2]) Ferner der Einfluß der verschiedenen Elektrolyte, speziell auch der Schwermetallsalze auf gewisse Prozesse bei kaum meßbarer Beeinflussung des Randwinkels, aus welchen sich praktisch die Möglichkeit der differentiellen Schwimmaufbreitung ergab, d. h. der Trennung nicht nur von Sulfid und Gang, sondern auch von Sulfiden untereinander, und schließlich die Möglichkeit der Aufbereitung oxydischer Erze, die sich bezüglich der Randwinkel kaum vom Gang unterscheiden.[3]) Die Lösung des Schwimmaufbereitungsproblems ist somit von unserem Einblick in die untereinander verknüpften Vorgänge ab Anfangsstufe bis Endstufe abhängig. Wie sich diese Zustandsreihenfolgen gruppieren lassen, wurde an anderer Stelle ausgeführt.[4]) Bezüglich der Wahl der Flotationsmittel sei der Kürze halber darauf hingewiesen, daß durch die verschiedenen Grenzflächenspannungen der Trübeteilchen die Adsorbierbarkeit und Oberflächenaktivität der Öle bedingt werden. Mitbestimmend ist hierbei nicht nur die geologische Vorgeschichte des Ausgangsmaterials, sondern auch die Art und der Grad der Zerkleinerung. Da die erforder-

[1]) E. Edser, a. a. O., S. 311.
[2]) H. Freundlich, a. a. O., S. 218.
[3]) P. Vageler, a. a. O., S. 11.
[4]) K. Wolf, Edel-Erden und -Erze, S. 85—87. 1922.

liche weitgehende Zerkleinerung des Rohmaterials mit großen Kosten verknüpft ist, folgt ferner, daß für die Schwimmaufbereitung nur hochwertige Erze oder metallhaltige Schlämme, die bereits die übliche Aufbereitung passiert haben, in Frage kommen.

II. Erst in den letzten 6—8 Jahren wurden die Erfahrungen der Erzflotation auf die Kohle ausgedehnt. Es handelt sich hierbei nicht um eine einfache Übertragung bekannter Maßnahmen auf eine neue Stoffgruppe, vielmehr sah man sich hier wieder vor ganz neue Aufgaben und Schwierigkeiten gestellt, die auch bis heute noch nicht alle technisch gelöst sind. Die bisherige Aufbereitung von Rohkohlen bezweckt, deren Aschegehalt möglichst weitgehend zu verringern, um auf diese Weise ein Material mit hohem Heizwert zu erhalten. Bei der Kohlenflotation wird jedoch nicht nur dieses Ziel verfolgt, sondern außerdem ein anderes, ökonomisch sehr wichtiges: alle kohlehaltigen Abgänge der bisherigen Kohlenaufbereitung nutzbar zu machen. Besonders in England, Frankreich, Holland, vor allem in Amerika hat man den Gedanken aufgenommen, die Schwimmverfahren sowohl für die Aufbereitung der rohen Förderkohle wie auch für die Nutzbarmachung der Waschbergen, des Lesegutes und der Schlammkohle aus den Wäschen durchzuführen.[1]) Unabhängig vom Auslande entstand eine analoge Entwicklung in Deutschland, dank der Pionierarbeit der Elektro-Osmose Aktiengesellschaft, die in zielbewußter Weise ihre kolloidchemischen Erfahrungen auf die Schwimmaufbereitung von Erzen und Kohle ausdehnte. Dieses außerordentlich ausbaufähige Arbeitsgebiet wird neuerdings durch die Elektro-Osmose A.-G., die Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G., die Humboldt-A.-G. und die Minerals Separations Limited gemeinsam weiter bearbeitet.[2])

Ähnlich wie die sulfidischen Erze wird die Kohle völlig benetzt, während die Berge nur vom Wasser benetzt werden. Hieraus ist schon ohne weiteres ersichtlich, daß von den Verunreinigungen der Rohkohle der Schwefelkies das Trennungs-

[1]) R. Wüster, Glückauf, 1922, Heft 1 u. 3.
[2]) Metall und Erz, 1922, S. 311.

problem erschwert. Letzteres ist besonders dann der Fall, wenn der Schwefelkies mit der Rohkohle in feinster Verteilung verwachsen ist. Wie bei der Erzflotation, beeinflussen auch bei der Kohleflotation die Verunreinigungen alle mit der Flotation zusammenhängenden Vorgänge in weitgehendstem Maße. So ist beispielsweise die erforderliche Zerkleinerung der Rohkohle von der Art der Verwachsung zwischen Kohle und Verunreinigungen abhängig. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen ist es wahrscheinlich, daß für jedes Kohlevorkommen prinzipiell ein Verfahren ausarbeitbar ist, nach welchem die differentielle Trennung der einzelnen Komponenten der Rohkohle möglich ist. Daß für die Durchführung derartiger Verfahren spezielle apparative Anordnungen getroffen werden müssen, liegt auf flacher Hand; erwähnt sei die der Minerals Separation.[1])

In welchem Maße die Kohleflotation die Kohlenaufbereitung beeinflußt, ergibt sich beispielweise aus folgendem. Aus den Kohlenwäschen unserer Zechen fließt stoßweise oder ständig verbrauchtes Waschwasser ab, das feinen Kohlenschlamm enthält, der mit Letten und anderen Gesteinsteilen gemischt ist. Dieser abfließende Kohlenschlamm verschmutzt nicht nur die Flüsse, sondern bedeutet zugleich einen großen wirtschaftlichen Verlust. Das Kohlewaschwasser wird durch Absetzen gereinigt. Die ganze Schlammkohle kann auf einfachstem Wege durch Kohleflotation zurückgewonnen und verwertet werden. Es erübrigt sich somit, etwa die Naßwäsche der Kohle zu vermeiden oder einzuschränken, da von der in das Kohlenwaschwasser geratenen Kohle nichts verloren geht.[2]) In allen den Fällen, wo der Klärschlamm aus Kohle und tonigen Verunreinigungen besteht, erhält man durch die Schwimmaufbereitung neben dem hochwertigen Kohlenkonzentrat zugleich einen feinen feuerfesten Ton. Es zeigte sich, daß diese tonhaltigen Abgänge der Kohlenflotation durch Anwendung elektroosmotischer Tonreinigungsverfahren ein besonders hochwertiges feuerfestes Material liefern. Durch Gewinnung dieses wertvollen Nebenproduktes bei der Kohlen-

[1]) Vgl. Glückauf, 1922, Heft 1.
[2]) Vgl. K. Imhoff, Glückauf, 1922, S. 776—778.

flotation erhöht sich wiederum die Rentabilität der ganzen Anlage.

Der getrocknete Kohlenschlamm ist zwar kalorienreich, aber wegen seiner Feinkörnigkeit als Brennstoff nur mit Einschränkungen brauchbar. Letzteres gilt auch für die bei der Kohlenflotation erhaltenen Kohlenkonzentrate.

Schließlich sei noch auf eine Weiterbildung der Kohlenflotationsverfahren durch die Minerals Separation hingewiesen, wobei in überraschender Weise zwei Vorgänge miteinander verknüpft werden, nämlich die Gewinnung von Kohlenkonzentraten und das gleichmäßige Umhüllen der feinen Kohlenteilchen mit einem verflüssigten Bindemittel. Jeder dieser beiden Vorgänge kann für sich angewandt oder in eine einzige Verfahrensstufe zusammengezogen werden. Geht man z. B. aus von Kohlenkonzentraten, so besteht das Verfahren darin, daß die in Wasser in der Schwebe gehaltenen Kohlenteilchen mit einem verflüssigten Bindemittel, z. B. Pech oder einem Gemisch von Pech und Teer heftig verrührt werden, so daß sie mit dem Bindemittel überzogen und zu Flocken geballt werden, worauf sie leicht aus dem Wasser abgeschieden werden können. Die so behandelte Kohle läßt sich ohne weiteres brikettieren. Die ausgeflockte Kohle trennt sich nämlich so leicht von dem Wasser, daß eine annähernde Trocknung bereits durch Ablaufenlassen bewirkt werden kann. Benutzt man z. B. eine Nutsche, so genügt ein minimaler Über- oder Unterdruck; das Wasser fließt ganz klar ab. Durch die Anwendung eines Preßdruckes üblicher Art bei der Brikettierung wird das Wasser fast vollständig entfernt. Ein nach diesem Verfahren hergestelltes Brikett hat beim Verlassen der Presse etwa 4—5 % Wasser; nach 48stündigem Trocknen bei Zimmertemperatur beträgt der Feuchtigkeitsgehalt durchschnittlich 1,52—2,14 %. Es erübrigt sich, an dieser Stelle auf die weiteren Vorteile dieses Verfahrens näher einzugehen.

Wie die Kohlenflotation in die bisherige Kohlenaufbereitung einzuordnen ist, läßt sich nicht allgemein, sondern nur von Fall zu Fall entscheiden. Ihre weltwirtschaftliche Bedeutung nimmt in dem Maße zu, wie der Weltvorrat an Kohle abnimmt. Der jährliche Weltverbrauch an Kohle wächst in

beschleunigtem Maße, er spiegelt das stolze Aufblühen der Technik. Man darf sich aber nicht durch dieses Spiegelbild darüber hinwegtäuschen lassen, daß die Weltkohlenvorräte nicht unerschöpflich sind. Die Gegenwart hat die Pflicht und die Aufgabe für die Zukunft zu sorgen. Wenn daher die rationelle Einführung der Kohlenflotation lediglich das Kohlenverbrauchstempo verlangsamt, so ist damit schon etwas außerordentlich Wertvolles gewonnen, nämlich kostbare Zeit für das Ausfindigmachen neuer, von der Kohle unabhängiger technischer Entwicklungsmöglichkeiten.

# Mitteilung aus dem organ.-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

## Die Bromierung des Camphens; der Dicamphenyläther und ein Ring-homologes Camphenilon.

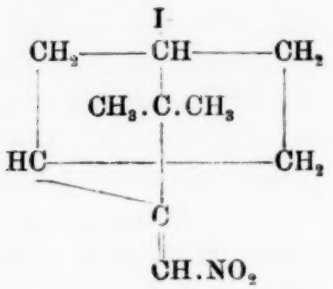
Von

**P. Lipp.**

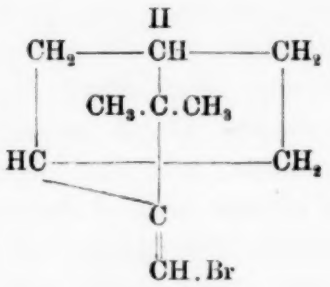
(Eingegangen am 7. August 1922.)

Meine Studien über das Nitrocamphen (I) führten mich seinerzeit zu der Auffassung, daß das Monobromcamphen ganz analog konstituiert, also ebenfalls ein $\omega$-Substitutionsprodukt des Camphens sei (II).[1])

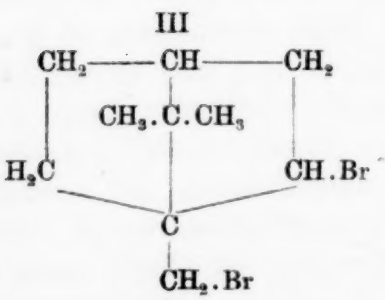
I



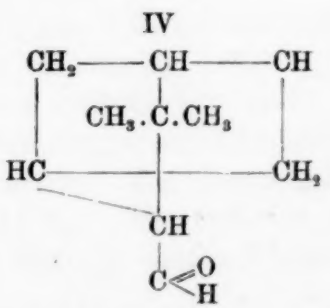
II



III



IV



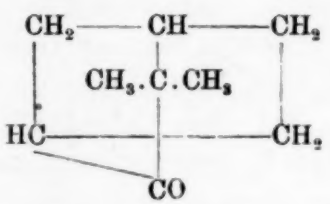
Die experimentellen Tatsachen, auf die ich mich damals stützte, waren außer der großen Haftfestigkeit des Halogenatoms, die das Bromcamphen mit anderen Vinylbromiden gemein

[1]) Ann. Chem. 399, 243 (1913).

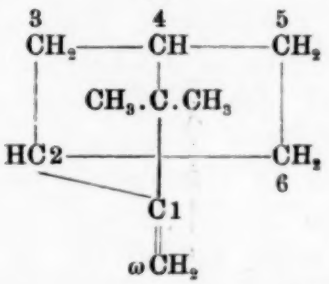
hat, die von Eltekow ausgeführte Umwandlung des „Camphenbromids" — gemeint ist das ω-2-Dibromcamphan (III) — in Camphenilanaldehyd (IV)[1]), die Reduktion des ω-Bromcamphens zu Camphen, die Semmler beschrieben hat[2]), ferner die Ergebnisse eines Oxydationsversuches mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung, bei dem ich schon damals aus Bromcamphen Camphenilon (V) erhalten hatte. Eine Wiedergabe dieses Versuches erübrigt sich heute, da in der Zwischenzeit Langlois in eingehender Weise meine Annahme bestätigte[3]), indem er nicht nur das ω-Bromcamphen, sondern auch zahlreiche Abkömmlinge desselben mit Permanganat zu Camphenilon abbaute.

Dagegen bedürfen die herrschende Anschauung über den Mechanismus der Einwirkung von Brom auf Camphen (VI), sowie die Angaben über die beiden Bromierungsprodukte, das

V



VI



ω-2-Dibromcamphan und das ω-Bromcamphen, in manchen Punkten der Berichtigung. Man nimmt heute an[4]), daß Brom zunächst eines der besonders beweglichen Wasserstoffatome der semicyclischen Methylengruppe im Camphen substituiert und daß der dabei entstehende Bromwasserstoff sich sekundär an das ω-Bromcamphen unter Bildung des ω-2-Dibromcamphans wieder addiert. Das Studium der Bromierungsvorgänge brachte mich jedoch zur Überzeugung, daß auch hier, wie in vielen anderen Fällen[5]), der Substitution eine Addition

[1]) Vgl. Godlewski, Chem.-Zeitg. **1905**, II, 788.

[2]) Ber. **33**, 3425 (1900).

[3]) Ann. chim. **12**, 250 (1919).

[4]) Eine Auffassung, die wohl im wesentlichen auf Marsh [Proc. 15, No. 33 (1899)] zurückgeht; dort wird allerdings das Camphen noch als gesättigter Kohlenwasserstoff angesprochen.

[5]) Vgl. z. B. Wieland und Sakellarios, Ber. **53**, 201 (1920).

von Brom an der Äthylenbindung des Camphens vorausgeht, und zwar daß die Addition am $\omega$-Kohlenstoff schneller erfolgt, als an Kohlenstoffatom 1. So wird es möglich, daß sich ein gewisser Teil des Camphens nach Lösung seiner Äthylenbindung in die Camphanform umlagert und nun erst das zweite Bromatom an Kohlenstoffatom 2 bzw. 6 anlagert. Ein anderer Teil dagegen wird eine normale Bromaddition eingehen, das tertiär stehende Bromatom aber sofort als Bromwasserstoff unter Regenerierung der semicyclischen Doppelbindung wieder abspalten. Man umgeht auf diese Weise die vom energetischen Standpunkt aus anfechtbare Annahme der Abspaltung und Wiederanlagerung ein und desselben Moleküls — in unserem Falle des Bromwasserstoffes —, die so oft gemacht wird, um intramolekulare Umlagerungen plausibel erscheinen zu lassen.

Die Bromierungsbedingungen werden zweckmäßig je nach dem gewünschten Endprodukt variiert. Zur Erzielung guter Ausbeuten an $\omega$-2-Dibromcamphan verwendet man ein Lösungsmittel, das Bromwasserstoff leicht löst, wie Eisessig nach Semmlers Vorgang[1]), oder man löst das Camphen noch besser in Eisessigbromwasserstoffsäure[2]), wobei allerdings zunächst Isobornylbromid entsteht, der Bromierungsvorgang also ein etwas anderer ist, als oben auseinandergesetzt. Soll das rohe Bromierungsprodukt auf $\omega$-Bromcamphen weiter verarbeitet werden, so löst man das Camphen in Äther–Alkohol, wie dies Wallach[3]) und später Reychler[4]) getan haben, oder bromiert in petrolätherischer oder ätherischer Lösung nach Langlois Vorschrift.[5]) Zur Abspaltung von Bromwasserstoff habe ich mich nicht des Chinolins[6]) bedient, sondern vorteilhafter nach Langlois Vorgang des Dimethylanilins. Eingehende Arbeitsvorschriften zur Gewinnung der beiden Bromierungsprodukte werden im experimentellen Teil gegeben werden. Auch die Literaturangaben über ihre physikalischen

[1]) Ber. **33**, 3426 (1900).
[2]) Marsh, a. a. O.
[3]) Ann. Chem. **230**, 235 (1885).
[4]) Ber. **29**, 900 (1896).
[5]) A. a. O.
[6]) Jünger und Klages, Ber. **29**, 545 (1896).

und chemischen Eigenschaften finden dort ihre Ergänzung bzw. Berichtigung, soweit dies nicht schon durch Godlewski[1]) und später durch Langlois geschehen ist.

Letzterer hat sich vergeblich bemüht, das ω-Bromcamphen durch Erhitzen mit Kalk unter Druck zu verseifen. Trotzdem schien es mir nach den Erfahrungen Eltekows am ω-2-Dibromcamphan nicht ganz aussichtslos, einen Austausch des Halogenatoms im ω-Bromcamphen zu erzwingen. Bleioxyd und selbst Silberoxyd blieben zwar auch unter energischen Reaktionsbedingungen wirkungslos oder führten zu vollständiger Verharzung. Gegen konzentriertes wäßriges und alkoholisches Kali ist ω-Bromcamphen im Gegensatz zum Nitrocamphen ebenfalls beständig. Eine sehr merkwürdige Reaktion dagegen findet statt, wenn man es mit wasserfreiem Ätzkali zum Sieden erhitzt. Durchschnittlich nach $^1/_2$—1 Stunde tritt Abscheidung von Bromkali ein, die überstehende Reaktionsflüssigkeit läßt sich mit Wasserdampf in ein flüchtiges Nebenprodukt und einen nicht flüchtigen Hauptanteil trennen, der nach dem Herausarbeiten und Reinigen ein glycerinartiges Öl darstellt. Seine Konstitutionsaufklärung bereitete erhebliche Schwierigkeiten; die analytisch festgelegte Formel $C_{20}H_{30}O$ wies auf das Vorhandensein zweier Doppelbindungen hin, die zwar durch eine Titration mit Brom festzustellen waren, nicht aber durch eine Hydrierung nach Fokin-Willstätter. Die Wasserstoffaufnahme kommt vor der Zeit zum Stillstand und liefert kein einheitliches Reaktionsprodukt. Ebensowenig gaben Oxydationsversuche mit Permanganat brauchbare Resultate; es greift die fragliche Verbindung erst unter Bedingungen an, die zur vollständigen Zerstörung der Oxydationsprodukte führen. Chromtrioxyd in Eisessig wirkt zwar bedeutend leichter ein und lieferte ein Keton, das durch sein Semicarbazon als $C_{10}H_{16}O$ charakterisiert, aber bisher mit keinem bekannten Keton dieser Reihe identifiziert werden konnte. Eine Aufklärung brachte erst die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure, die versucht wurde in der Annahme, daß ein substituierter Divinyläther vorliegen könnte. Für Monovinyläther ist ja ihr leichter Zerfall durch Aufnahme von Wasser neben

[1]) Chem.-Zeitg. 29, 788 (1905).

dem Äther-Sauerstoff unter dem Einfluß von Mineralsäuren typisch[1]); er ist auch für Divinyläther zu erwarten. Kurzes Aufkochen mit 50 prozentiger Schwefelsäure genügte, um die fragliche Verbindung glatt in zwei Mole Camphenilanaldehyd (IV) zu zerlegen, wodurch ihre Konstitution als die eines Dicamphenyläthers (VII) festgelegt war.[2]) Damit steht auch die Indifferenz des Sauerstoffatoms in Einklang, die sich darin äußert, daß man den Äther in Xylollösung mit Natrium ohne wesentliche Veränderung kochen kann. Seine Bildung dürfte wohl folgendermaßen zu formulieren sein:

$$[C_9H_{14}]:CH.Br \longrightarrow [C_9H_{14}]:CH.OK + BrCH:[C_9H_{14}] = [C_9H_{14}]:CH.O.CH:[C_9H_{14}] + KBr.$$

VII

Es soll versucht werden, ob aus einfacheren, ähnlich gebauten Vinylbromiden durch Kali gleichfalls symmetrische Divinyläther entstehen, die, außer ihrem einfachsten Vertreter[3]), kaum bekannt sind.

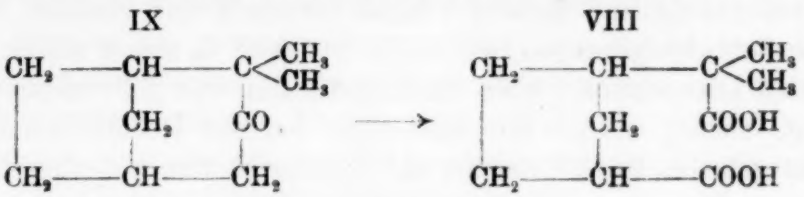
Das oben bereits erwähnte Nebenprodukt der Kali-„schmelze", ein öliges, im Geruch an Camphenilon erinnerndes Ketongemenge, kondensierte ich mit Semicarbazid. Aus dem rohen Semicarbazon ließ sich durch fraktioniertes Umkrystallisieren eine ziemlich einheitlich schmelzende Fraktion herausarbeiten, die merkwürdigerweise die Zusammensetzung $C_{11}H_{19}ON_3$ hatte, sich also nicht vom Camphenilon ableitete, die aber, wie durch direkten Vergleich festgestellt, auch nicht mit Camphersemicarbazon identisch war. Das daraus regenerierte Keton zeigte zwar große Ähnlichkeit mit Camphenilon, unterschied sich aber doch deutlich von ihm durch einen etwas höheren Schmp. (38—40°) und Siedep. (85° bei 14 mm) und vor allem durch sein Verhalten gegen Permanganat, das es in alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur leicht angreift unter Bildung von Camphencamphersäure (VIII). Dieser Befund läßt sich kaum anders deuten, als daß man dem Keton $C_{10}H_{16}O$

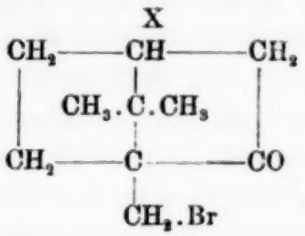
[1]) Vgl. z. B. J. Wislicenus, Ann. Chem. **192**, 118 (1878).

[2]) Nach den von Langlois (a. a. O. S. 230) aufgestellten Nomenklaturprinzipien müßte man diesen Äther „Dicamphenyliden-dimethyläther" bezeichnen.

[3]) Semmler, Ann. Chem. **241**, 114 (1887).

vom Schmp. 38—40° die Formel eines Ring-homologen Camphenilons zuerkennt (IX), wobei zunächst unentschieden bleiben




muß, ob die Gruppe —CO—$CH_2$— die in IX gegebene Lage zur Isopropylgruppe einnimmt oder die umgekehrte. Die über dieses neue Keton gemachten Angaben sind überhaupt als vorläufige zu betrachten, da mir bisher nur geringe Mengen zur Verfügung standen. Ein eingehenderes Studium desselben behalte ich mir vor, besonders aus dem Grunde, weil es als vermutliches Zwischenglied der Oxydation von Camphen zu Camphencamphersäure[1]) Interesse beansprucht. Ein analoger Fall der Erweiterung des dimethylbeschwerten Fünfringes im Camphen zum Sechsring ist bereits von Hintikka beschrieben worden, der $\alpha$-Oxycamphenilansäure unter geeigneten Bedingungen in Carbocamphenilonon überführen konnte.[2]) Endlich tritt das R-Homocamphenilon in Parallele zu dem neuerdings von Lapworth und Royle beschriebenen Homocampher.[3])

Wie schon Langlois mitgeteilt hat, ist das $\omega$-Bromcamphen der Bertram-Wahlbaumschen Reaktion mit Eisessig nicht zugänglich. Wie ich gemeinsam mit F. Lausberg gefunden habe, läßt sich jedoch die weit stärker dissoziierte Trichloressigsäure verhältnismäßig leicht an Bromcamphen addieren und liefert ein prachtvoll krystallisierendes Trichloracetat $C_{12}H_{16}O_2Cl_3Br$. Dieses sollte durch Verseifung und

[1]) Vgl. P. Lipp, Ann. Chem. **399**, 246 (1913) Anm. 2.
[2]) Ber. **47**, 512 (1914).
[3]) Soc. **117**, 743 (1920).

Oxydation in einen, am $\omega$-Kohlenstoffatom gebromten Campher übergeführt werden, der mit dem „$\beta$-Bromcampher“ von Armstrong und Lowry[1]) hätte identisch sein müssen, wenn die Schlußfolgerungen, welche R. Stüsser in seiner ausgezeichneten Dissertation[2]) über die Konstitution des $\beta$-Bromcamphers zog, richtig sind. Wir sind zwar bei der Durchführung der angegebenen Reaktionsfolge auf Schwierigkeiten gestoßen, haben unser Ziel aber auf einem anderen Wege erreicht. Im $\omega$-2-Dibromcamphan besitzen die beiden Bromatome eine ganz verschiedene Haftfestigkeit, so daß durch Oxydation in saurer Lösung — alkalische Reagenzien führen meist zum $\omega$-Bromcamphen — die Aufspaltung zur Bromcamphersäure gelingt, die nach Armstrong und Lowry durch Oxydation aus $\beta$-Bromcampher direkt entsteht. Für den „$\beta$“-Bromcampher und seine Abkömmlinge ist also die $\omega$-Stellung des Halogenatoms mit Sicherheit nachgewiesen (X), die Stüsser bereits auf anderem Wege wahrscheinlich[3]) gemacht hat. Ausführlicher soll über diese Versuche später in anderem Zusammenhange berichtet werden.

## Versuche.

### $\omega$-2-Dibromcamphan (III).[4])

13,6 g Camphen[5]) (= 0,1 Mol) werden in 11,5 ccm = 15 g Eisessig–Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) gelöst, wobei anfänglich festes Camphenhydrobromid ausfällt, durch die eintretende schwache Erwärmung aber bald wieder in Lösung geht. Dazu läßt man unter Eiskühlung 5,4 ccm (= 0,1 Mol)

[1]) Soc. 81, 1462 (1902).

[2]) „Über $\beta$- und $\pi$-Chlorcamphersulfoxyd und die Konstitution der Reychlerschen Camphersulfonsäure“. Dissertat. Straßburg 1913 (unter Leitung von E. Wedekind), S. 15.

[3]) Aus der Konstitution der Campher-$\omega$-sulfonsäure (Reychler) kann m. E. nicht zwingend auf diejenige des „$\beta$“-Bromcamphers geschlossen werden, da seine Bildung aus dem Camphersulfonsäurebromid durch thermische Zersetzung erfolgt, also das Halogenatom nicht notwendig den gleichen Platz einnehmen muß, wie die Sulfongruppe der Reychlerschen Säure.

[4]) Im Prinzip nach Marsh, a. a. O.

[5]) Ich verwendete ein d-Camphen: $[\alpha]_D = + 37{,}8°$.

Brom langsam zutropfen. Das Brom wird anfänglich mit großer Begierde und bedeutender Wärmeentwicklung aufgenommen, später aber langsamer und unter Bromwasserstoffentwicklung.[1]) Nach Zugabe des gesamten Broms rührt man die Lösung, die sich in zwei Schichten getrennt hat, in Eiswasser ein, saugt das noch etwas teigige Bromierungsprodukt ab, wäscht mit Sodalösung und streicht auf Ton. Ausbeute an Rohprodukt 20 g = 67,5% der Theorie (Marsh gibt 70% an), die schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Methylalkohol auf 12,5 g zusammenschrumpfen, zur vollständigen Reinigung aber noch ein zweites Mal umkrystallisiert werden müssen. Schmp. 91—91,5° korr., übereinstimmend mit den Angaben Godlewskis.[2]) Ligroin ist als Krystallisationsmittel wegen seines zu großen Lösungsvermögens ungeeignet. Aus Alkohol durch rasches Abkühlen flache Prismen bzw. Blättchen von ganz schwachem, an Cedernholz erinnernden Geruch.

I. 0,1734 g gaben 0,2200 g AgBr.
II. 0,1900 g „ 0,2418 g AgBr.

| | Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2$ (296): | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| Br | 54,04 | 53,99 | 54,13 % |

$[\alpha]_D^{18} = -24{,}72$ (bestimmt in 10 prozent. methylalkoholischer Lösung).

Daß die beiden Bromatome im ω-2-Dibromcamphan entgegen den Angaben Semmlers[3]) ganz verschiedene Haftfestigkeit besitzen, hat Godlewski[4]) schon lange vor Langlois[5]) festgestellt. Sowohl bei der Wasserdampfdestillation als bei der Vakuumdestillation (Siedep.$_{11}$ etwa 146—149°) tritt partielle Zersetzung unter Bromwasserstoffabspaltung ein, die beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck ab 140° stürmisch verläuft und sogar quantitativ durchgeführt werden kann:

Erhält man z. B. 20 g Dibromcamphan ½ Stunde im Sieden, destilliert dann langsam über, entsäuert, trocknet und fraktioniert, so erhält man 14,5 g (ber. 14,6 g!) eines schon ziemlich einheitlich siedenden Bromcamphens.

---

[1]) Getrennte Phasen, die sich durch verschiedene Wärmetönung hätten kundgeben können, wurden nicht beobachtet.

[2]) Ber. 32, 2304 Fußnote (1899).

[3]) Ber. 33, 3426 (1900).

[4]) Chem.-Zeitg. 29, 788 (1905).

[5]) A. a. O.

Gegen hydroxylfreie, HBr bindende Reagenzien besitzt jedoch reines Dibromcamphan eine viel größere Widerstandsfähigkeit, als man erwarten sollte. So kann es mit einem Überschuß an Pyridin (Siedep. 117°) und sogar mit Dimethylanilin (Siedep. 195°) kurze Zeit ohne Veränderung gekocht werden. Erst siedendes Chinolin (Siedep. 240°) greift rasch an, so daß die HBr-Abspaltung weniger von der Basizität der zugesetzten Reagenzien, als vielmehr von der Reaktionstemperatur abzuhängen scheint. Rohes Dibromcamphan dagegen gibt unter den angegebenen Bedingungen viel leichter 1 Mol Bromwasserstoff ab.

### ω-Bromcamphen (II).

Systematische Versuche führten mich zu folgender Arbeitsvorschrift:

27,2 g Camphen werden in 20 g Äther mit 10,8 ccm Brom nach Langlois bromiert, das rohe Bromierungsprodukt nach restlosem Entfernen von Äther und Bromwasserstoff mit 120 g Dimethylanilin[1]) (ber. 23,4 g!) 5 Stunden bei 180° digeriert. Die Fraktionierung des herausgearbeiteten Rohproduktes liefert 20 g eines schon ziemlich reinen Bromcamphens vom Siedep.$_{10}$ 90—100° (Hpt. Menge 95°). Zur weiteren Reinigung wird diese Fraktion ein zweites Mal mit der doppelten bis dreifachen Gewichtsmenge Dimethylanilin wie oben behandelt und zweimal im Vakuum fraktioniert. Den Siedepunkt des reinen ω-Bromcamphens fand ich bei 89,5—91° (9 mm) korr., unter gewöhnlichem Druck nicht ganz ohne Zersetzung bei 226—228° korr. (740 mm). Auffallend ist der abnorm steile Verlauf seiner Dampfdruckkurve und die starke Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur. Schon die Handwärme führt z. B. zur Schlierenbildung auch in den reinsten Präparaten. In Kältemischung war es bis jetzt nicht zum Erstarren zu bringen.

0,2770 g gaben 0,5719 g $CO_2$ und 0,1757 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{10}H_{15}Br$ (215,0): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 55,81 | 56,31 % |
| H | 7,03 | 7,10 „ . |

[1]) Die von Langlois angewandte Dimethylanilinmenge ist nach meinen Erfahrungen nicht ausreichend.

$d_4^{7,3} = 1{,}285$; $n_D^{7,3} = 1{,}52865$.

| | $M_D$ |
|---|---|
| Gefunden: . . . . . | 51,57 |
| Berechnet für $C_{10}H_{15}Br$: . . . . . | 51,15 |
| $EM_D$ . . . . . | + 0,42 |
| $E\Sigma_D$ . . . . . | + 0,20. |

Seine große Indifferenz gegen Alkalien, die neuerdings auch wieder Langlois feststellte, wird noch durch die Tatsache erwiesen, daß Bleioxyd bei Anwesenheit von Wasser auch im Druckrohr bei 220° ohne Einwirkung bleibt. $Ag_2O$ bzw. AgOH wirkt unter gleichen Bedingungen zwar ein, führt aber zu vollständiger Verharzung. Die von Godlewski[1]) beschriebene Überführung von Dibromcamphan in Camphenilanaldehyd kann also nicht über ω-Bromcamphen als Zwischenstufe gehen.

### Dicamphenyläther (VII).

15 g ω-Bromcamphen[2]) werden mit 18 g festem Ätzkali in einem Rundkölbchen mit aufgesetztem Steigrohr über freier Flamme unter häufigem Schütteln allmählich zum Sieden erhitzt. Meist beginnt nach $^1/_2$ Stunde die Bromkaliumabscheidung, der Inhalt nimmt eine dickliche Konsistenz und schwachbräunliche Farbe an; nach 1stündigem Erhitzen kann die Reaktion unterbrochen werden. Nach dem Erkalten wird mit Wasser aufgenommen, die Reaktionsprodukte mehrerer Versuche werden vereinigt und durch Dampfdestillation von einem flüchtigen neutralen Nebenprodukt (s. S. 63) befreit. Dem alkalischen Destillationsrückstand läßt sich das Hauptreaktionsprodukt mit Äther entziehen. Durch zweimaliges Fraktionieren gewinnt man ein Produkt vom Siedep. 182—186° (9 mm) als glycerinartiges, fast farbloses Öl in einer Ausbeute von etwa 4,5 g aus 15 g Bromcamphen.

Kochen mit Natrium unter gewöhnlichem Druck führt zur Zerstörung des Dicamphenyläthers; dagegen wird er zweckmäßig mit Xylol verdünnt, unter Luftabschluß mit Natrium etwa $^1/_2$ Stunde gekocht. Man dekantiert vom Metall, entfernt

[1]) Chem.-Zeitg. 1905, II, 788.

[2]) Größere Chargen in Arbeit zu nehmen, ist unzweckmäßig.

das Lösungsmittel im Vakuum und fraktioniert neuerdings; Siedep.$_{9,5}$ 182° korr., vollkommen farblos; der schwache Geruch erinnert an Geranium.

0,1717 g gaben 0,5289 g $CO_2$ und 0,1615 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{20}H_{30}O$ (286,24): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 83,85 | 84,03 % |
| H | 10,56 | 10,53 „ . |

$[\alpha]_D^{12,5} = -9,19°$. 0,4201 g deprimierten in 18,7 g Benzol den Gefrierpunkt um $\Delta = 0,427°$; daraus $M = 263$; ber.: 286.

Der Dicamphenyläther entfärbt Brom in Chloroformlösung momentan, alkalische Permanganatlösung allmählich. Eine Titration mit Brom nach Parker Mc Ilhiney[1]) hatte folgendes Resultat:

0,5592 g verbrauchten 0,53065 g Brom.

Ber. für 4 Brom auf $C_{20}H_{30}O$: 0,6251 g Br,
„ „ 2 „ „ „ : 0,3125 g Br.

Durch Kaliumjodatzusatz frei gemachtes Jod verbrauchte 25,3 ccm n/10-Thiosulfatlösung = 0,321 g J, entsprechend 0,2021 g Br, das als Bromwasserstoff wieder abgespalten wurde, umgerechnet auf das Mol $C_{20}H_{30}O$: 103,4 g Br; berechnet für 1 Atom: 79,9 g Br.

Diese Näherungswerte lassen immerhin erkennen, daß 1 Mol Dicamphenyläther 4 Atome Brom aufzunehmen vermag, davon aber mindestens eins wieder als Bromwasserstoff abspaltet.

### Oxydation des Dicamphenyläthers.

#### a) Mit Permanganat.

Wäßrig-alkalische Suspensionen des Dicamphenyläthers wurden mit Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur kräftig turbiniert. Ein Stillstand im Verbrauche des Oxydationsmittels konnte dabei nicht beobachtet werden. Die Reaktionslösung enthielt neben noch unangegriffenem Ausgangsmaterial keine faßbaren Oxydationsprodukte.

#### b) Mit Chromtrioxyd.

3 g Dicamphenyläther wurden in Eisessiglösung mit 2 g $CrO_3$ (ber. für 3 O: 2,1 g $CrO_3$) in Eisessig allmählich bei Zimmer-

[1]) Vgl. H. Meyer, Analyse und Konst. Ermittlung org. Verbd. II. Aufl. S. 950.

temperatur versetzt, wobei lebhafte Erwärmung unter Reduktion des Chromtrioxyds eintrat. Schließlich erwärmte man noch 1 Stunde auf kochendem Wasserbad, alkalisierte mit Pottasche und trieb das leicht flüchtige, in allen Eigenschaften dem Camphenilon gleichende Oxydationsprodukt mit Dampf ab. Das Semicarbazon dieser Carbonylverbindung vom Zersetzungspunkt 227—228° korr. deprimierte aber sowohl den Schmelzpunkt von dl-, von l-Camphenilonsemicarbazon als den eines Präparates, welches zu Vergleichszwecken aus dem Ausgangscamphen hergestellt war. Ein quantitativer Versuch ergab aus 1,8 g Dicamphenyläther 0,8 g Carbonylverbindung und 0,7 g Semicarbazon. Die Analyse bestätigte, daß nicht das Semicarbazon des erwarteten Camphenilons vorlag, sondern das eines Ketons der $C_{10}$-Reihe. Seine Identifizierung muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

I. 0,1039 g gaben 0,2413 g $CO_2$ und 0,0857 g $H_2O$.
II. 0,1085 g „ 0,2509 g $CO_2$ und 0,0885 g $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{11}H_{19}ON_3$ (209,17): | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 63,11 | 63,36 | 63,09 % |
| H | 9,15 | 9,23 | 9,13 „ . |

### Versuch zur Hydrierung des Dicamphenyläthers.

Von den verschiedenen Ansätzen möge lediglich einer hier Platz finden: 9,15 g Dicamphenyläther, in 20 ccm absolutem Äther gelöst, nahmen bei Anwesenheit von 1 g Platinmohr[1]) in 3 Stunden nur 150 ccm Wasserstoff auf (ber. etwa 1,4 l unter Normalumständen). Da das Hydrierungstempo von hoher Anfangsgeschwindigkeit sehr rasch absank, wurde eine Vergiftung des Katalysators vermutet. Neuerlicher Zusatz von 1 g eines frisch bereiteten Platinmohrs bewirkte die Aufnahme von weiteren 200 ccm Wasserstoff, wonach die Hydrierung wieder zum Stillstand kam. Die Fraktionierung der Reaktionsprodukte lieferte eine Fraktion vom Siedep.$_9$ bis etwa 140° in Form eines leicht erstarrenden, camphenilonartigen Produktes vom ungefähren Schmp. 45—50° (1,5 g). Diese bestand nur zum kleinen Teil aus einer Carbonylverbindung (Zersetzungsp. des Semicarbazons

[1]) Nach Feulgen Ber. 54, 360 (1921) hergestellt.

236°), im wesentlichen aber aus einem, auf Natrium lebhaft einwirkenden Produkt, vermutlich einem Alkohol, dessen Identifizierung wegen Materialmangels einstweilen nicht möglich war.

Außer dieser kleinen Fraktion wurde der Dicamphenyläther im wesentlichen unverändert wiedergewonnen, wovon ich mich durch Analyse überzeugte.

Ein derart abnormer Verlauf der Hydrierung mit Spaltung des Moleküls ist bis jetzt meines Wissens ohne Analogie.

### Hydrolyse des Dicamphenyläthers zum Camphenylanaldehyd (IV).

3 g Dicamphenyläther werden mit etwa 10 ccm 50 prozent. Schwefelsäure kalt versetzt, die Reaktion durch schwaches Erwärmen eingeleitet und nach dem Aufhören der Selbsterwärmung zur Vervollständigung $^1/_4$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Man verdünnt mit Wasser und bläst mit Wasserdampf den gebildeten Camphenilanaldehyd ab, der leicht schon im Kühler erstarrt. Er zeigt nach seiner Isolierung Siedep.$_{14}$ 92—97° in $H_2$-Atmosphäre und reduziert ammoniakalische Silberlösung. Reinausbeute 3 g (ber. 3,2 g); im Rückstand bleibt etwas Harz. Als Nebenprodukt ließen sich nur geringe Mengen des Stereoisomerengemisches der beiden Camphenilansäuren[1]), Schmp. zwischen 50 und 85°, isolieren, die man der ätherischen Lösung des rohen Aldehyds mit Soda entziehen kann.

Zu analytischen Zwecken verwandelte ich die gesamte Aldehydmenge in das Semicarbazon. Rohausbeute 4,0 g; zweimal aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert: unscheinbare, matte Blättchen vom Zersetzungsp. 193° korr. übereinstimmend mit meiner früheren Angabe.[2])

0,1770 g (im Hochvakuum getrocknet) gaben 0,4099 g $CO_2$ und 0,1453 g $H_2O$.

0,1443 g gaben 25,8 ccm $N_2$ bei 21° und 736 mm.

| Berechnet für $C_{11}H_{19}ON_3$ (209,17): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 63,11 | 63,18 % |
| H | 9,15 | 9,19 „ |
| N | 20,10 | 20,10 „ . |

[1]) Bredt und Jagelki, Ann. Chem. 310, 122 (1899).
[2]) Ann. Chem. 399, 254 (1913).

Andere Produkte waren bei der Hydrolyse des Dicamphenyläthers nicht aufgetreten.

### R-Homocamphenilon (IX).

Das leicht flüchtige, neutrale, ölige Nebenprodukt aus $\omega$-Bromcamphen und Ätzkali (s. S. 59) wurde in das Semicarbazon verwandelt — 12 g aus 60 g Bromcamphen —, das Rohprodukt durch Dampfdestillation von Spuren nichtcarbonylischer Beimengungen befreit und dann einer fraktionierten Krystallisation aus verdünntem Alkohol unterzogen. Dabei ließ sich in der Hauptsache ein Krystallisat herausarbeiten, das bei etwa 235° unter Zersetzung schmolz und einen gedrungen prismatischen Habitus zeigte.[1])

0,1290 g (über $H_2SO_4$ getrocknet) gaben 0,2999 g $CO_2$ u. 0,1044 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{11}H_{19}ON_3$ (209,17): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 63,11 | 63,41 % |
| H | 9,15 | 9,06 „ . |

Identität mit Camphersemicarbazon, mit dem es sonst große Ähnlichkeit aufwies, lag nicht vor, da es den Schmelzpunkt des aktiven und des inaktiven Präparates deprimierte. Zur Regenerierung des zugrunde liegenden Ketons destillierte ich die verdünnt schwefelsaure Suspension mit Dampf. Das leicht erstarrende Destillat zeigte bei der Vakuumdestillation $Siedep._{14}$ etwa 85° korr. und Schmp. 38—40°, besaß eine sehr zähe, paraffinartige Konsistenz und glich im Geruch und Aussehen vollkommen dem Camphenilon. Ganz im Gegensatz zu diesem wird es aber in alkalischer Emulsion von Permanganat bei Wasserbadtemperatur sehr leicht angegriffen; man setzt so lange von einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Oxydationsmittels zu, bis der Geruch des Ketons im wesentlichen verschwunden ist, trennt vom Manganschlamm, kühlt das Filtrat stark ab und säuert mit verdünnter $H_2SO_4$ an. Bei den geringen Mengen, die ich in Arbeit nahm, fiel die gebildete Camphencamphersäure nicht sofort aus, sondern krystallisierte erst

[1]) Ein niedriger schmelzendes Krystallisat hatte die gleiche Zusammensetzung.

nach einigen Stunden in unansehnlichen Aggregaten rein aus. Nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmolz sie bei 136—138° korr. (konstant!). Ein Misch-Schmelzpunkt mit inaktiver cis-Camphencamphersäure kann erst bestimmt werden, wenn der ganze Versuch mit inaktivem Material wiederholt ist.

0,1028 g gaben 0,2260 g $CO_2$ und 0,0732 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$ (200,12): | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 59,96 | 59,97 % |
| H | 8,06 | 7,97 „ . |

Das Verhalten gegen organische Solventien, besonders die charakteristische Löslichkeit in Chloroform, stimmt mit demjenigen der Camphencamphersäure vollkommen überein.

# Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von L. Claisen in Godesberg a/Rh.

## Über anormale Umsetzungen bei Derivaten des Isoprens und des $\beta,\gamma$-Dimethylbutadiens.

Nach Versuchen von **F. Kremers**, **F. Roth** und **E. Tietze** mitgeteilt

von

**L. Claisen.**

(Eingegangen am 16. August 1922.)

Im Anschluß an die Arbeiten über die Umlagerung von Phenolallyläthern in die isomeren C-Allylphenole [1]) war es erwünscht festzustellen, ob auch die höheren Homologen des Phenolallyläthers, $C_6H_5.O.C_nH_{2n-1}$ ($n > 3$), zu entsprechenden Umlagerungen befähigt sind.

Von diesen Äthern sind bis jetzt nur solche bekannt, die im Vergleich mit dem Phenolallyläther

$$\underset{}{C_6H_5.O.}\underset{\alpha}{CH_2}\underset{}{.}\underset{\beta}{CH}\underset{}{:}\underset{\gamma}{CH_2}$$

die Doppelbindung an anderer Stelle — nicht in $\Delta_\beta$, sondern in $\Delta_\gamma$, $\Delta_\delta$ usw. — enthalten; z. B. Phenol-$\Delta_\gamma$-butenyläther $C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH{:}CH_2$, Phenol-$\Delta_\delta$-pentenyläther $C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH{:}CH_2$ und noch höhere bis zum Phenolnonenyläther $C_6H_5.O.C_9H_{17}$ [2]). Zur Umlagerung scheinen diese Äther wenig oder gar nicht geneigt zu sein, denn trotz ihrer zum Teil sehr hohen Siedepunkte sieden sie, soweit sich nach der Beschreibung urteilen läßt, unzersetzt; von Erscheinungen,

---

[1]) L. Claisen, Ber. **45**, 3157 (1912); Ann. Chem. **418**, 69 (1919); L. Claisen und O. Eisleb, Ann. Chem. **401**, 21 (1913).

[2]) Solonina, Chem. Zentralbl. **1899** I, 25 und 248; v. Braun, Ber. **42**, 4541 (1910) und Ann. Chem. **382**, 34 (1911); v. Braun und Deutsch, Ber. **44**, 3699 (1912); v. Braun, Deutsch und Schmatloch, Ber. **45**, 1246 (1912); v. Braun und Danziger, Ber. **46**, 104 (1913); Dionneau, Chem. Zentralbl. **1913** II, 344.

wie sie für die Destillation von Phenolallyläthern mit gleich hohen Kochpunkten so charakteristisch sind — freiwilliges Aufkochen, Ansteigen des Siedepunkts während der Destillation —, findet sich nichts erwähnt.

Homologe des Phenolallyläthers im engeren Sinne, mit gleicher Lage der Doppelbindung ($\Delta_\beta$) wie im Grundkörper, scheinen noch nicht bekannt zu sein. Sie mußten sich aber aus den Homologen des Allylbromids (auch hier wieder im engeren Sinne) durch Umsetzung mit Phenol und Kaliumcarbonat leicht erhalten lassen. Aus $\alpha,\gamma$-Dimethylallylalkohol[1]) $CH_3.CH{:}CH.CH(OH).CH_3$ bzw. aus dessen Bromid haben wir in dieser Weise den entsprechenden Phenoläther dargestellt und uns überzeugt, daß dieser sich beim Kochen mit Diäthylanilin ziemlich glatt in das isomere Phenol umlagert:

$$C_6H_5.O.C_5H_9 = C_6H_4\begin{matrix}OH\\ C_5H_9\end{matrix}.$$

Zu den Homologen des Allylbromids (im engeren Sinne) gehören nun auch die beiden Bromide, die aus Isopren und $\beta,\gamma$-Dimethylbutadien durch Anlagerung von Bromwasserstoff entstehen:

$$CH_2{:}CH.C(CH_3){:}CH_2 + HBr = C_5H_9Br,$$
$$CH_2{:}C(CH_3).C(CH_3){:}CH_2 + HBr = C_6H_{11}Br.$$

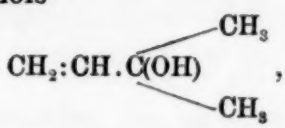
Dimethylbutadienhydrobromid scheint noch nicht bekannt zu sein, das Hydrobromid des Isoprens aber ist schon vor langer Zeit (1900) von Mokijewsky[2]) in dieser Weise bereitet und bezüglich seines Verhaltens nach verschiedenen Richtungen hin untersucht worden. Unter anderem stellte er aus ihm durch Behandlung mit wäßrigem Alkalicarbonat den schon vorher von Gladziatzky[3]) aus Isoprenhydrochlorid gewonnenen „Isoprenalkohol" $C_5H_9.OH$ dar, dem er wegen seiner Eigenschaften — namentlich wegen des niedrigen Siedepunkts (98°) und der sehr niedrigen Veresterungskonstante — die zweifellos richtige und durch Späteres (siehe im speziellen

[1]) Aus Crotonaldehyd und Methylmagnesiumbromid, vgl. Grignard, Chem. Zentralbl. 1901 II, 622.

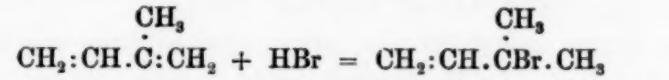
[2]) Jahresber. 1900, 560.

[3]) Ber. 1887, 700.

Teil) völlig bestätigte Formel eines tertiären Alkohols, eines $\alpha,\alpha$-Dimethylallylalkohols

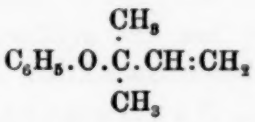


gab. Hauptsächlich aus diesem Grunde, nebenbei noch aus einem anderen[1]), der aber heute nicht mehr als zwingend gelten kann, wies Mokijewsky dem Hydrobromid die dem Alkohol entsprechende Formel eines tertiären Bromids[2]) zu und drückte seine Bildung durch die Gleichung



aus, die ja auch nach den Regelmäßigkeiten, die man bei der Addition von Halogenwasserstoff an Kohlenstoffdoppelbindungen beobachtet hat, von vornherein als die weitaus wahrscheinlichste erscheint.

Aus dem Isoprenhydrobromid (Isopentenylbromid) stellten wir nun durch Behandlung mit Phenol und Kaliumcarbonat den zugehörigen Phenoläther dar, der, wenn die obige Form des Bromids zutraf, ein tertiärer Äther (Phenol-$\alpha,\alpha$-dimethylallyläther)



hätte sein müssen. In der Ansicht, daß dieser Äther vorlag, bestärkte uns das Verhalten desselben beim Kochen, indem

[1]) Weil dasselbe Hydrobromid auch aus dem dem Isopren isomeren Dimethylallen entsteht. Dieser Schluß ist richtig, sofern man nur die 1,2-Addition in Betracht zieht, wird aber hinfällig, wenn auch die 1,4-Addition, die zur Zeit der Mokijewskyschen Arbeit noch kaum in Frage kam, als möglich zugelassen wird.

[2]) Im folgenden sollen die beiden Reste, um die es sich hier handelt,

als tert. Isopentenyl ($\alpha,\alpha$-Dimethylallyl) und prim. Isopentenyl ($\gamma,\gamma$-Dimethylallyl) unterschieden werden.

er, wie man es von einem tertiären Äther wohl erwarten durfte, dabei ziemlich glatt in Phenol und Isopren zurückzerfiel[1]):

$$C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CH:CH_2 = C_6H_5.OH + CH_2:C(CH_3).CH:CH_2.$$

Zum weiteren Nachweis der angenommenen Formel wurde der Äther hydriert, und da zeigte sich nun das Unerwartete, daß hierbei nicht Phenol-tert. amyläther $C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CH_2.CH_3$, sondern Phenol-isoamyläther $C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ entstand. Damit war ausgeschlossen, daß in dem ursprünglichen, dem nichthydrierten Äther der Phenol-tert.-isopentenyläther vorlag.

In dieser selben Weise, also unter Bildung von $C_5H_9$-Derivaten, die bei der Hydrierung in Isoamylderivate übergehen und demnach kein tertiäres Isopentenyl enthalten können, scheint das Isoprenhydrobromid stets mit den in wasserfreien Medien gelösten oder suspendierten Natriumderivaten organischer Körper zu reagieren. Dafür die folgenden Beispiele:

1. Umsetzung mit Natriumäthylat. Es entsteht ein Äther $C_2H_5.O.C_5H_9$, der schon durch seinen Siedepunkt (125°) mit aller Sicherheit zeigt, daß er nicht der Äthyläther des bei 98° siedenden tertiären Alkohols sein kann. In Übereinstimmung damit wurde aus ihm bei der Hydrierung nicht Äthyl-tert.-amyläther, sondern Äthyl-isoamyläther erhalten.

2. Umsetzung mit Natriumformanilid. Das entstandene N-Isopentenylderivat wurde in die freie Base (N-Isopentenylanilin), diese in die Benzoylverbindung und letztere in das Dihydroderivat verwandelt:

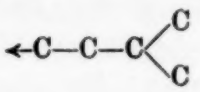
$$C_6H_5\ N(COH).C_5H_9$$
$$C_6H_5.NH.C_5H_9$$
$$C_6H_5.N(CO.C_6H_5).C_5H_9$$
$$C_6H_5.N(CO.C_6H_5).C_5H_{11}.$$

Das Endprodukt erwies sich als identisch mit dem aus N-Isoamylanilin dargestellten N-Isoamylbenzanilid:

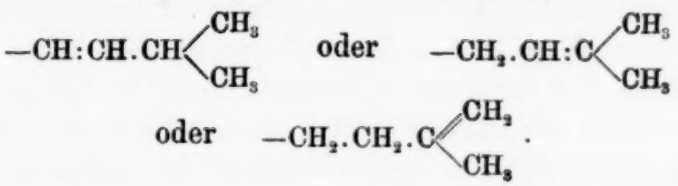
$$C_6H_5.N(CO.C_6H_5).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2.$$

[1]) Durch Zusatz von etwas calcinierter Soda kann diese Spaltung vermieden werden. Die dann eintretende und wegen ihres Verlaufs sehr bemerkenswerte Umlagerung soll in einer späteren Mitteilung besprochen werden.

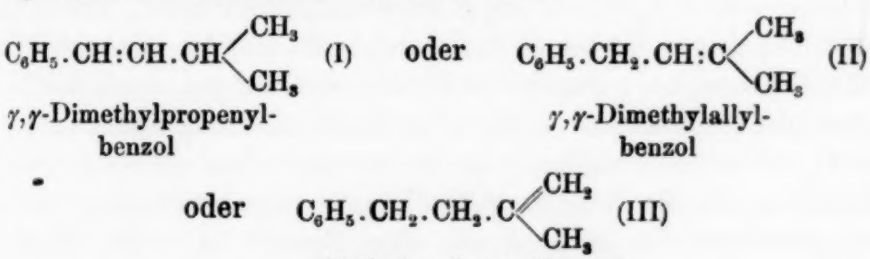
In drei Fällen also — bei Äthylalkohol, Phenol und Formanilid — ist nachgewiesen, daß die über die Natriumderivate gewonnenen Isopentenylverbindungen nicht das tertiäre Radikal, sondern die einem primären Radikal angehörige Kette



enthalten, in der nun noch die Lage der Doppelbindung — ob in $\Delta_\alpha$ oder $\Delta_\beta$ oder $\Delta_\gamma$ — zu bestimmen blieb:



Um auch über diesen Punkt ins Klare zu kommen, wurde die Untersuchung auf das Phenylmagnesiumbromid ausgedehnt und dieses mit dem Isoprenhydrobromid zu Isopentenylbenzol $C_6H_5.C_5H_9$ umgesetzt. Die Hydrierung des letzteren ergab, in genauer Übereinstimmung mit den anderen Fällen, Isoamylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$; das Isopentenylbenzol selbst konnte demnach nur



sein.

Bei der Auswahl unter diesen drei Formeln sind wir längere Zeit dadurch irregeführt worden, daß der erhaltene Kohlenwasserstoff Merkuriacetat leicht und quantitativ zu dem Merkurosalz reduzierte. Da dieses Verhalten nach Balbiano[1]) nur den aromatischen Propenyl-, nicht aber den Allyl- und wohl auch nicht den $\Delta_\gamma$-Butenylverbindungen zukommt, glaubten wir es bestimmt mit dem Propenylderivat (I) zu tun zu haben.

[1]) Ber. **35**, 2994 (1902); **36**, 3575 (1903); **42**, 1502 (1909); **48**, 394 (1915).

Erst durch einen genaueren Vergleich mit den von Schramm[1]) und Klages[2]) schon vorher auf anderen Wegen dargestellten Kohlenwasserstoffen I und II, die äußerlich sehr ähnlich und daher nur in den Derivaten zu unterscheiden sind, konnte mit Sicherheit festgestellt werden, daß in unserem Isopentenylbenzol nicht das Propenyl-, sondern das Allylderivat — $\gamma,\gamma$-Dimethylallylbenzol — vorlag. Es scheint also, daß die Balbianosche Reaktion, die die einfachen Allyl- und Propenylverbindungen so leicht und sicher zu unterscheiden gestattet, bei den Homoallyl- und Homopropenylverbindungen — wenigstens bei manchen derselben — ihren diagnostischen Wert verliert. Die Ursache der leichteren Oxydierbarkeit von $C_6H_5.CH_2.CH:C(CH_3)_2$ durch das Merkuriacetat im Vergleich zu $C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$ dürfte in dem Vorhandensein des tertiären Kohlenstoffatoms zu suchen sein.[3])

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß in den Verbindungen, die man aus dem Isoprenhydrobromid durch Umsetzung mit den Natrium- und Brommagnesiumderivaten organischer Körper gewinnt, stets das primäre Isopentenyl $—CH_2.CH:C(CH_3)_2$ enthalten ist. Danach würde man gewiß berechtigt sein, auch dem Bromid selbst die entsprechende Formel $Br—CH_2.CH:C(CH_3)_2$ zu geben, wenn nicht, wie schon erwähnt, diesen Umsetzungen eine andere — die mit wäßrigem Alkalicarbonat — gegenüberstände, die ebenso ausschließlich zu einem tertiären Derivat, dem Isoprenalkohol, führt. Dieser Fall, wenn auch vorläufig noch vereinzelt, hat um so größeres Gewicht, als die Beziehung hier eine doppelseitige ist; denn so glatt wie der Alkohol aus dem Bromid entsteht, so glatt gibt er, wie wir festgestellt haben, mit Bromwasserstoff das ursprüngliche Bromid und nicht etwa ein Isomeres desselben zurück.

Das Bromid zeigt also das Verhalten eines tautomeren Körpers, indem es bei seinen Umsetzungen zwei verschiedene Klassen von Derivaten ergibt. Die Konstitution dieser Derivate

---

[1]) Ann. Chem. **218**, 390, 393 (1883).

[2]) Ber. **37**, 2314 (1904); **39**, 2593 (1906).

[3]) Auch bei anderen aromatischen Verbindungen mit der an den Kern gebundenen Gruppe $—CH_2.CH:C(CH_3)_2$ konnten wir feststellen, daß Merkuriacetat von ihnen leicht reduziert wird.

ist leicht zu bestimmen, aber für die Konstitution des Grundkörpers ist damit nichts gewonnen, weil man nicht weiß, welche der beiden Klassen durch normale und welche durch anormale Umsetzung entstanden ist. Nicht aus den Derivaten, sondern nur aus anderen Beziehungen kann, wie die Geschichte der Tautomerie zeigt, in solchen Fällen die Struktur des Grundkörpers ermittelt werden. Glücklicherweise ist auch hier eine solche Beziehung gegeben, die einen ziemlich sicheren Anhalt gewährt, nämlich das Siedepunktsverhältnis, das zwischen dem Alkohol (Siedep. 98°) und dem Bromid (Siedep. 130°) besteht. Nach einer bekannten Gesetzmäßigkeit sieden die Bromide der Alkohole so gut wie alle niedriger, zum Teil ganz erheblich niedriger als die Alkohole selbst. Das trifft, wie die folgenden Beispiele zeigen, auch für die ungesättigten Alkohole zu:

| | Alkohole | Bromide |
|---|---|---|
| Allylalkohol . . . . . | 97° | 71° |
| Crotylalkohol . . . . . | 118° | 103° |
| Propargylalkohol . . . . . | 115° | 89° |
| Zimtalkohol . . . . . | 255° | 248—251° |

In unserem Falle aber kehrt sich das Siedepunktsverhältnis um, indem das Bromid nicht niedriger, sondern über 30° höher siedet als der Alkohol. Das ist unverständlich bei der Annahme, daß der Alkohol und das Bromid korrespondierende Verbindungen sind, aber selbstverständlich, wenn man annimmt, daß das Bromid primär und der Alkohol tertiär ist. Als Beispiel für dieses letztere Verhältnis diene das primäre Isobutylbromid, das ebenfalls nicht niedriger, sondern um 9° höher siedet als der tertiäre Butylalkohol.

Um jeden Zweifel auszuschließen, haben wir noch die folgenden Fälle untersucht:

1. $\alpha,\gamma$-Dimethylallylalkohol. Die Umsetzung mit Bromwasserstoff könnte normal oder anormal verlaufen:

$$CH_3.CH{:}CH.CH(OH).CH_3 \begin{cases} \xrightarrow{\text{normal}} CH_3.CH{:}CH.CHBr.CH_3 \\ \xrightarrow{\text{anormal}} CH_3.CHBr.CH{:}CH.CH_3 \end{cases}$$

Aber hier würden, anders wie beim Isoprenalkohol, die beiden Umsetzungen nicht zu verschiedenen, sondern zu identischen

Bromiden führen. Also unter allen Umständen, mag die Reaktion verlaufen wie sie will, muß hier das Bromid das dem Alkohol entsprechende sein. In Übereinstimmung damit wurde zwischen den beiden Körpern das der allgemeinen Regel entsprechende Siedepunktsverhältnis — Alkohol 72—74° (110 mm), Bromid 62—63° (110 mm) — gefunden.

2. Die Zimtalkohole. Der gewöhnliche (primäre) Zimtalkohol gibt mit Bromwasserstoff in normaler Reaktion das primäre Bromid $C_6H_5.CH:CH.CH_2Br$, dieses in Übereinstimmung mit der Regel etwa 6° niedriger siedend als der Alkohol. — Dagegen liefert der sekundäre Zimtalkohol[1]) ($\alpha$-Phenylallylalkohol) $C_6H_5.CH(OH).CH:CH_2$, wie wir im Widerspruch mit Klages und Klenk[2]), aber in Übereinstimmung mit Moureu und Gallagher[3]) fanden, vermöge anormaler Umsetzung nicht das zugehörige sekundäre Bromid $C_6H_5.CHBr.CH:CH_2$, sondern ebenfalls das primäre. Dementsprechend hat man zwischen dem sekundären Alkohol und dem aus ihm entstehenden Bromid dieselbe Umkehrung des normalen Siedepunktsverhältnisses,

$$\underset{\text{Siedep. 106° (18 mm)}}{C_6H_5.CH(OH).CH:CH_2} + HBr = \underset{\text{Siedep. 130° (15 mm)}}{C_6H_5.CH:CH.CH_2Br} + H_2O,$$

wie sie zwischen dem Isoprenalkohol und dem Isopentenylbromid besteht.[4])

Danach kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß das Isoprenhydrobromid das primäre Bromid ist und nicht das tertiäre. Normale Umsetzungen des Bromids sind also die mit Natriumäthylat, Kaliumphenolat, Natriumform-

---

[1]) Klages und Klenk, Ber. 39, 2554 (1906).

[2]) Ebenda S. 2555.

[3]) Chem. Zentralbl. 1922 I, 741.

[4]) Aus dem Obigen ergibt sich, daß die ganze Reihe der Homologen und Analogen des Allylalkohols daraufhin zu revidieren ist, ob die aus ihnen dargestellten Halogenide auch wirklich die den Alkoholen entsprechenden sind. Bei manchen, vielleicht bei allen primären, Alkoholen wird das zutreffen, bei manchen sekundären und tertiären aber nicht. Schon das Siedepunktsverhältnis wird hier einen vorläufigen Anhalt geben. Erst nach Feststellung dieser Ausnahmen kann der Frage nach einer hier etwa vorliegenden Gesetzmäßigkeit näher getreten werden.

anilid und Phenylmagnesiumbromid, während die zu dem tertiären Alkohol führende Umsetzung mit wäßrigem Natriumcarbonat als anormal zu betrachten ist, ebenso die Rückbildung des Bromids aus dem Alkohol mit Bromwasserstoff:

$$(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.Br \underset{\text{mit HBr}}{\overset{\text{mit } H_2O}{\rightleftharpoons}} (CH_3)_2.C(OH).CH{:}CH_2.$$

Die große Unbeständigkeit des Bromids gegen Wasser — schon durch viertelstündiges Schütteln damit wird es vollständig zersetzt; in wäßrig-alkoholischer Lösung kann es mit Alkalilauge titriert werden — beruht daher nicht, wie wir anfangs glaubten, auf der tertiären Natur des Bromids, sondern auf dem Vorhandensein der Doppelbindung, die ja schon in den einfachen Allylhalogeniden eine starke Lockerung des Halogens herbeiführt und hier, vermöge der Verstärkung ihres Einflusses durch die beiden anliegenden Methylgruppen, dem Bromid einen fast ionogenen Charakter verleiht.

Es verbleibt noch zu erörtern, wie das als primär erkannte Hydrobromid aus dem Isopren entsteht. Die 1,2-Anlagerung des Bromwasserstoffs an

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ \qquad\quad | \\ CH_2{:}CH.C{:}CH_2 \\ a\quad b\quad c\ d \end{array}$$

läßt vier Möglichkeiten zu:

| H | *a* | *b* | *c* | *d* |
|---|---|---|---|---|
| Br | *b* | *a* | *d* | *c* |
| | sec. | prim. | prim. | tert. |

Keine davon ergibt die Formel, die das Bromid in Wirklichkeit besitzt. Zu dieser führt erst die 1,4-Addition, für welche zwei Möglichkeiten vorliegen, von denen die zweite die tatsächliche Formel des Bromids ergibt:

| H | *a* | *d* |
|---|---|---|
| Br | *d* | *a* |
| | prim. | prim. |

Trotzdem halten wir es nicht für wahrscheinlich, daß das Bromid durch direkte 1,4-Addition entsteht, glauben vielmehr, daß zunächst, durch 1,2-Addition, das tertiäre Bromid sich bildet und dieses erst nachträglich in das primäre Bromid übergeht:

$$CH_2{:}C(CH_3).CH{:}CH_2 \longrightarrow CH_3.CBr(CH_3).CH{:}CH_2 \longrightarrow CH_3.C(CH_3){:}CH.CH_2Br.$$

Wird nämlich die Anlagerung unter sehr starker Abkühlung und unter sorgfältiger Vermeidung eines Überschusses von Bromwasserstoff vorgenommen, wird ferner gleich nach der Sättigung etwas calcinierte Soda zugefügt und auch die Destillation (unter vermindertem Druck) über etwas Soda ausgeführt, so geht das meiste ganz inkonstant bei einer ziemlich weit unter dem Siedepunkt des primären Bromids liegenden Temperatur über; erst bei den letzten Tropfen wird der Siedepunkt von jenem erreicht. Erwärmt man dann aber das Destillat kurze Zeit (ohne Soda) auf dem Wasserbade, so stellt sich bei erneuter Destillation sogleich der konstante und höherliegende Siedepunkt des primären Bromids ein. Wir vermuten also, daß das unter den erwähnten Vorsichtsmaßregeln dargestellte niedriger siedende Produkt zur Hauptsache noch aus dem tertiären Bromid besteht, das sich aber beim Stehen allmählich, beim Erwärmen sehr rasch in das primäre umlagert und daher in reinem Zustand nicht zu fassen ist.

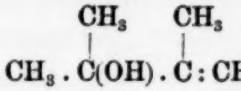
Bei dem im zweiten Abschnitt behandelten $\beta,\gamma$-Dimethylbutadien liegen die Verhältnisse insofern einfacher, als für die Anlagerung von HBr an

$$\begin{array}{c} H_3C\ \ CH_3 \\ CH_2{:}C.C{:}CH_2 \\ a\ \ b\ \ c\ \ d \end{array}$$

infolge der symmetrischern Struktur des Moleküls nur drei Möglichkeiten (statt sechs beim Isopren) gegeben sind: *a b*, *b a* und *a d*. Das tatsächlich entstehende Bromid ist auch hier das primäre,

$$CH_2Br.C(CH_3){:}C(CH_3){:}CH_2,$$

der daraus resultierende Alkohol aber der tertiäre,



Bezüglich der sonstigen Umsetzungen des Bromids (mit Natriumäthylat, Natriumformanilid und Phenylmagnesiumbromid) sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Umlagerungen und anormale Austausche nach Art der hier beschriebenen sind schon mehrfach beobachtet worden.[1]) Das älteste Beispiel dafür dürften die auf verschiedene Weise (direkt und über Derivate hinüber) bewirkten wechselseitigen Umwandlungen von Linalool und Geraniol[2])

sein. Daß der sekundäre Zimtalkohol mit Bromwasserstoff nicht das sekundäre, sondern das primäre Bromid gibt, wurde schon erwähnt; umgekehrt fanden Dupont und Labaune[3]), daß das primäre Cinnamylchlorid bei der Behandlung mit alkoholischem Silbernitrat ein Gemenge von primärem und sekundärem Alkohol nebst den zugehörigen Äthyläthern liefert.[4]) In naher Beziehung zu diesem Gebiet stehen auch die interessanten und umfassenden

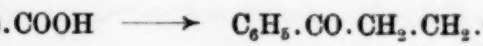
---

[1]) Über eine theoretische Erklärung derselben unter Zuhilfenahme von Restvalenzen vgl. H. Finkelstein, Verhandl. der Naturforscherversamml. zu Karlsruhe **1911**, II, 176.

[2]) Literatur darüber siehe in Beilstein, 4. Aufl., Bd. I, 458 u. 461; dazu noch Dupont und Labaune, Chem. Zentralbl. **1910**, II, 734 und ganz neuerdings Locquin, Compt. rend. **174**, 1551 u. 1711 (1922); in den Mitteilungen von Locquin noch einige weitere Beispiele für die Umlagerung von ungesättigten tertiären Alkoholen in die entsprechenden primären.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand fils [3] 1, 38—41 (Grasse 1910); Chem. Centralbl. **1910**, II, 734.

[4]) Eine gewisse Ähnlichkeit mit diesen Verschiebungen zeigt auch die Fittigsche Umlagerung ungesättigter α-Oxysäuren in die isomeren γ-Ketonsäuren, z. B.:



Ann. Chem. **299**, 1 (1898).

Arbeiten von F. Straus[1]), nach denen es möglich ist, von einem ungesättigten aromatischen Keton Ar.CH:CH.CO.Ar′ über eine Reihe anormal entstehender Zwischenprodukte — „Ketochloride“ und daraus gewonnener Alkoxyderivate — zu dem isomeren Keton Ar.CO.CH:CH.Ar′ und vom Zimtaldehyd zu dem isomeren Phenylvinylketon $C_6H_5.CO.CH:CH_2$ zu gelangen. Das einfachste Beispiel aber scheinen bis jetzt die von uns bei den Derivaten der aliphatischen Butadiene beobachteten Umlagerungen zu sein und deshalb haben wir nicht zögern wollen, das darüber gefundene, wenn es auch in mancher Hinsicht noch der Vervollständigung bedarf, hier mitzuteilen.

## Beschreibung der Versuche.

### A. Versuche mit Isopren.

#### I. Isoprenhydrobromid, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.Br$.[2])

In das durch Eis–Kochsalzmischung scharf abgekühlte Isopren[3]) wird die berechnete Menge Bromwasserstoff — entwickelt aus Wasserstoff und der berechneten Menge Brom[4]) — in ziemlich raschem Strome eingeleitet. Ohne mit Wasser zu

[1]) Straus, Ann. Chem. **370**, 315 (1909); **374**, 40, 121 (1910); **393**, 235 (1912); Straus u. Berkow, **401**, 121 (1913); Straus u. Blankenhorn, **415**, 232 (1918); Straus u. Dützmann, dies. Journ. [2] **103**, 1 (1921).

[2]) Über Isoprenhydrochlorid vgl. die neuere Mitteilung von Aschan, Ber. **51**, 1303 (1918). Wir haben dieses Hydrochlorid nicht rein erhalten können; es scheint eine Mischung von viel primärem Chlorid mit einer kleineren Menge des niedriger siedenden tertiären zu sein.

[3]) Für die freundliche Überlassung beträchtlicher Mengen von absolut reinem Isopren und Dimethylbutadien sagen wir den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld verbindlichen Dank. — Beim Aufbewahren dieser Kohlenwasserstoffe findet außer Polymerisation auch Autoxydation statt; der nach dem Abdestillieren aus dem Wasserbade verbleibende gummöse Rückstand enthält außer Kautschuk ein Superoxyd, das beim Erhitzen über freier Flamme heftig und unter Verbreitung stechend riechender Dämpfe (Formaldehyd?) verpufft. Es empfiehlt sich also, die Butadiene in zugeschmolzenen Flaschen aufzubewahren.

[4]) Vgl. Ann. Chem. **401**, 28 (1913).

waschen, das einen beträchtlichen Teil des Bromids zersetzen würde, läßt man das Produkt zunächst einige Stunden für sich, dann zugleich über Chlorcalcium und Kaliumcarbonat stehn, gießt ab und destilliert unter vermindertem Druck, wobei weitaus das meiste bei 62—64° (67 mm) übergeht. Im Rückstand bleibt etwas Bis-hydrobromid $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2.Br.$[1]) Ausbeute etwa 80 % der Theorie.

Unter gewöhnlichem Druck siedet das Bromid unter Bräunung, Abgabe von etwas Bromwasserstoff und Hinterlassung eines Rückstands unscharf bei 129—133°. $D^{15}/_{15} = 1{,}2930.$[2]) — Die in Acetonlösung versuchte katalytische Hydrierung zu Isoamylbromid, die den einfachsten und sichersten Beweis für die Konstitution des Bromids geliefert hätte, gelang leider nicht, da der Katalysator ($PdCl_2$) bald unwirksam wurde.

## II. Versuch zur Feststellung der Zwischenbildung des tertiären Bromids.

Bei einer der Darstellungen des Hydrobromids war, entgegen den bis dahin gemachten Erfahrungen, außer der Hauptfraktion (62—64° bei 67 mm) ein nicht unbeträchtlicher Vorlauf (etwa ein Drittel) erhalten worden, der schon bei 50—62° überging. Nachdem dieser aber einige Tage gestanden hatte, versiedete er fast vollständig bei der richtigen Temperatur 61—64°. Die dadurch nahegelegte Vermutung, daß zunächst das tertiäre Bromid entsteht, das sich erst nachträglich — vielleicht unter dem Einfluß vorhandenen Bromwasserstoffs[3]) — in das höher siedende primäre umlagert, veranlaßte zu dem folgenden Versuch, der diese Ansicht in der Tat zu stützen scheint:

In 10,2 g Isopren wurden unter scharfer Kühlung mit Eis–Kochsalz 8 g Bromwasserstoff (nur $^2/_3$ der berechneten Menge) eingeleitet. Das Produkt blieb 10 Minuten für sich und $^1/_2$ Stunde über Chlorcalcium und Kaliumcarbonat stehen und wurde dann über 1 g frisch ausgeglühter Soda destilliert

[1]) Ipatiew, dies. Journ. [2] 55, 2, 8 (1897).

[2]) Nach Mokijewsky $D^0_0$ 1,3075, $D^{20}_0$ 1,2819.

[3]) Vgl. hierzu die unter dem Einfluß von Bromwasserstoff erfolgende Umlagerung von α-Bromacetessigester in γ-Bromacetessigester, Hantzsch, Ber. 27, 355, 3168 (1894).

und zwar bei einem Druck von 40 mm, bei dem, wie wir vorher festgestellt hatten, das primäre Bromid bei 50—51° siedet. Die Menge des Niedrigsiedenden zeigte sich nun stark vergrößert, denn mehr als drei Viertel gingen unterhalb — zum Teil weit unterhalb — des zu erwartenden Siedepunkts über:

| | |
|---|---|
| —34° | 1,6 g |
| 34—40° | 3,2 g |
| 40—44° | 1,7 g |
| 44—49° | 4,4 g . |

Alsdann wurden alle Fraktionen wieder vereinigt und das Ganze bei 165 mm Druck unter Rückfluß mit eintauchendem Thermometer sieden gelassen. Das primäre Bromid kocht unter diesen Bedingungen bei 85—86°. Der Anfangssiedepunkt der Mischung lag bei 75° und stieg von da langsam, in $1^1/_4$ Stunde, um 11° auf 86°, wo das Thermometer konstant wurde. Beim Abdestillieren ging alles, ohne Vorlauf und fast ohne Rückstand, bei 85—87° über.

III. Umwandlung des primären Bromids in den tertiären Alkohol und Rückumwandlung des letzteren in das primäre Bromid:

$$(CH_3)_2C{:}CH.CH_2Br \rightleftarrows (CH_3)_2C(OH).CH{:}CH_2.$$

Die außergewöhnliche, schon an die der Säurebromide herankommende Unbeständigkeit des Bromids gegen Wasser erhellt aus dem folgenden Versuch: 0,613 g wurden mit der 20 fachen Menge Wasser $^1/_2$ Stunde geschüttelt; schon nach 15 Minuten war das meiste gelöst. Zur Neutralisation der entstandenen Säure waren 40,4 ccm n/10-Kalilauge erforderlich, woraus sich ein Zerfall des Bromids zu 98,2 % berechnet. — Ein Gegenversuch mit Allylbromid zeigte, daß von diesem nach Ablauf derselben Zeit erst 5 % zerfallen waren. Die Zersetzung des Isopentenylbromids erfolgt also mindestens 20 mal so rasch wie die des Allylbromids, obgleich schon in dem letzteren, wie man weiß, das Brom außergewöhnlich lose gebunden ist.[1])

[1]) Zu der geringen Bindungsfestigkeit des Halogens in den Allylhalogeniden siehe die Literaturzusammenstellung bei v. Braun und Köhler, Ber. 51, 79 (1918).

Zur Darstellung des Isoprenalkohols ist dieses Verfahren nicht brauchbar, weil außer dem Alkohol und zurückgebildetem Isopren noch ein höhersiedender Körper, wahrscheinlich das Glykol $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.OH$[1]), entsteht. Leicht und glatt erhält man ihn aber, indem man das Bromid mit 10 Teilen 10 prozent. Natriumcarbonatlösung mehrere Stunden kräftig turbiniert, mit Äther ausschüttelt, die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat und danach über Bariumoxyd trocknet und schließlich destilliert. Ausbeute an annähernd reinem Alkohol (Siedep. 95—98°) 50—60% der Theorie. — Der von Mokijewsky[2]) gegebenen Beschreibung des Alkohols ist nichts beizufügen. Die von ihm angenommene Konstitution kann jetzt als sicher gelten, da der primäre Alkohol $(CH_3)_2C:CH.CH_2.OH$ — der einzige, dessen Bildung noch in Frage käme — inzwischen von Courtot[3]) auf einem anderen Wege, aus $\beta$-Brom-$\alpha,\alpha$-dimethylbutyrolakton durch Zersetzung mit Alkalicarbonat, dargestellt worden ist. Dieser Courtotsche Alkohol also und nicht der Isoprenalkohol ist es, der konstitutiv dem Isoprenhydrobromid entspricht; zwischen diesen ist ja auch das normale Siedepunktsverhältnis — Alkohol 140°, Bromid 130° — vorhanden. Von Wichtigkeit ist, daß aus der Courtotschen Arbeit keine Andeutung dafür zu entnehmen ist, daß der primäre Alkohol irgendwie Neigung hätte, sich in den tertiären umzulagern. Als Zwischenprodukt kann er also nicht in Frage kommen, die Bildung des tertiären Alkohols aus dem Bromid muß demnach eine direkte sein:

$$\frac{(CH_3)_2C:CH.CH_2.\,|\,Br}{HO\quad\;|\,H} = \underset{HO}{(CH_3)_2C.CH:CH_2} + \underset{H}{Br}.$$

### Rückbildung des primären Bromids aus dem tertiären Alkohol.

In 4,6 g Isoprenalkohol wurde sehr langsam, binnen einer Viertelstunde, die berechnete Menge gasförmigen Bromwasser-

[1]) Über andere Bildungen dieses Glykols vgl. Kondakow, Ber. 26, Ref. 96 (1893) und Ipatiew, dies. Journ. [2] 53, 151 (1896).

[2]) Jahresber. 1900, 561; vgl. auch Gladziatzky, Jahresber. 1887, 700 und Kondakow, Chem. Zentralbl. 1890, I, 311.

[3]) Bull. [3] 35, 661 (1906).

stoffs (4,4 g) unter Eiskühlung eingeleitet. Die Flüssigkeit trübte sich sofort, zu Ende des Einleitens hatte sich eine obere Schicht von Wasser abgeschieden, die sogleich entfernt wurde. Das Bromid wurde kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknet und dann destilliert, wobei es unter 69 mm Druck vollständig bei 64—66° überging.

### IV. Primärer Isopentenyl-äthyläther, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.OC_2H_5$.

Durch allmähliches Eintragen des Bromids in eine abgekühlte Lösung von alkoholischem Natriumäthylat (etwas mehr als die berechnete Menge), einstündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur und zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Aufarbeitung in üblicher Weise ergibt mit guter Ausbeute (80%) ein farbloses, angenehm riechendes Liquidum vom scharfen Siedep. 124,7—125° und der Dichte ($^{15°}/_{15°}$) 0,8005.[1]) Der Äther wird von Natrium nicht angegriffen, Brom wird von ihm sofort entfärbt.

0,1808 g gaben 0,4860 g $CO_2$ und 0,1985 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_7H_{14}O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 73,61 | 73,31 % |
| H | 12,37 | 12,29 „ . |

Die zur Feststellung der Konstitution unternommene Hydrierung[2]) verlief nicht besonders glatt, da infolge teilweiser reduktiver Spaltung des Äthers die binnen 2 Stunden aufgenommene Wasserstoffmenge um etwa $^1/_3$ größer als die berechnete war. Die Fraktionierung ergab mit einer Ausbeute von 30% ein Öl vom Kochp. 110—112°, das mit Natrium nicht reagierte und in chloroformischer Lösung Brom nicht mehr entfärbte. Ein Vergleich mit synthetisch dargestelltem Isoamyläthyläther (Siedep. 111—112°) zeigte, daß es mit diesem in allen Stücken identisch war.

---

[1]) Ipatiew [dies. Journ. [2] **55**, 8, 11 (1897) und [2] **59**, 522 (1899)] gibt für einen aus Isoprenhydrobromid mit alkoholischem Kali gewonnenen Äthyläther den Siedep. 121° und die Dichte 0,8079 bei 0° an.

[2]) Alle Hydrierungen in dieser Arbeit wurden in alkoholischer Lösung, mit $PdCl_2$ als Katalysator und bei $^3/_4$ Atmosphäre Überdruck ausgeführt.

Über die in demselben Sinne, unter Bildung von prim.-Isopentenyl-aryläthern $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.OAr$ verlaufenden Umsetzungen des Bromids mit Alkaliphenolaten soll bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

### V. Umsetzung des Bromids mit Phenylmagnesiumbromid zu prim.-Isopentenylbenzol ($\gamma,\gamma$-Dimethylallyl-benzol),

$C_6H_5.CH_2.CH:C(CH_3)_2$.[1])

Die mit 44,7 g des Bromids vorgenommene Umsetzung verlief sehr glatt und ergab nach der Behandlung des Einwirkungsprodukts mit Wasser und etwas Salzsäure ein Öl, das zum größten Teil (36 g) bei 86—98° (16,5 mm) versiedete. Nach zweimaligem Destillieren unter gewöhnlichem Druck (751 mm) resultierten 28 g Reinprodukt vom Siedep. 204,5—207° (205 bis 206,5°) und der Dichte ($^{15°}/_{15°}$) 0,8958.

0,1641 g gaben 0,5424 g $CO_2$ und 0,1450 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{11}H_{14}$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 90,34 | 90,14 % |
| H | 9,66 | 9,88 „ . |

Der Kohlenwasserstoff, ein farbloses, in Kältemischung nicht erstarrendes Öl von Rosengeruch, reagierte (gegen Erwarten, vgl. in der Einleitung) leicht mit Merkuriacetat:

0,73 g, mit einer Lösung von Quecksilberoxyd in starker Essigsäure ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, schieden 2,44 g Merkuroacetat ab statt der berechneten 2,59 g.

Mit Brom entstand ein Dibromid, das aus Alkohol in dünnen rhombischen Tafeln krystallisierte und nicht ganz scharf bei 63—65° schmolz.

0,1544 g, nach Baubigny-Chavannes zersetzt, verbrauchten 10,2 ccm n/10-Silbernitrat.

| Berechnet für $C_{11}H_{14}Br_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Br | 52,24 | 52,80 %. |

[1]) Über die für das Folgende in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe — $\gamma,\gamma$-Dimethylallyl- und $\gamma,\gamma$-Dimethylpropenylbenzol — vgl. Schramm, Ann. Chem. 218, 393 (1883); Kunckell, Ber. 37, 1087 (1904); Klages, Ber. 37, 2314 (1904) und 39, 2593 (1906).

Danach ist der Kohlenwasserstoff identisch mit dem von Klages[1]) aus Benzylaceton und $CH_3MgJ$ erhaltenen $\gamma,\gamma$-Dimethylallylbenzol. Zum genauen Vergleich haben wir uns letzteres nochmals bereitet und zwar auf einem anderen Wege als dem von Klages angewandten, nämlich vom Hydrozimtsäureäthylester aus:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5 + 2\,CH_3MgJ \longrightarrow C_6H_5.CH_2.CH{:}C(CH_3)_2.$$

Als Zwischenprodukt erhält man hier dasselbe Carbinol $C_6H_5.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$ (Siedep. 124—125° bei 15 mm) wie bei dem anderen Verfahren. Die Schwierigkeit, daß dieses nicht leicht Wasser abspaltet, hat Klages dadurch überwunden, daß er es mit Salzsäure zunächst in das Chlorid verwandelte und letzteres mit Pyridin erhitzte. Weniger umständlich kommt man zum Ziel, indem man das Carbinol einige Male über $^1/_3$ seines Gewichts Ammoniumjodid destilliert, unter jedesmaligem Trocknen des Destillats über Chlorcalcium, und den letzten Rest von Wasser durch zweimalige Destillation (im Vakuum) über etwas Phosphorsäureanhydrid wegnimmt. — Die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs waren genau dieselben wie die unseres Isopentenylbenzols; nur für das Dibromid wurde der Schmelzpunkt eine Kleinigkeit höher, bei 65—66°, gefunden.

Ein Hydrobromid des Isopentenylbenzols, wahrscheinlich $C_6H_5.CH_2.CH_2.CBr(CH_3)_2$, konnte durch 10stündiges Erhitzen mit Eisessig–Bromwasserstoff im Rohr auf 100° erhalten werden. Die Eisessiglösung wurde direkt, ohne vorherige Behandlung mit Wasser, im Vakuum destilliert. Farbloses, etwas dickliches, bei 126—128° (14 mm) siedendes Liquidum von angenehmem, an Zitronen erinnerndem Geruch. Wird beim Erhitzen mit Chinolin in den ursprünglichen Kohlenwasserstoff (identifiziert durch das Dibromid) zurückverwandelt; auch beim Schütteln mit Wasser wird es unter Bromwasserstoffbildung zersetzt.

0,2674 g verbrauchten 11,6 ccm n/10-Silbernitrat (B.-Ch.).

| Berechnet für $C_{11}H_{15}Br$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Br | 35,20 | 34,67 %. |

[1]) A. a. O., S. 2314.

### $\gamma,\gamma$-Dimethylpropenylbenzol,
$C_6H_5.CH{:}CH.CH(CH_3)_2$.

Nach einer von Claisen aufgefundenen (noch nicht veröffentlichten) Methode kann die Umlagerung aromatischer Allylderivate (Allylbenzole, Allylphenolalkyläther, aber nicht der freien Allylphenole) in die entsprechenden Propenylderivate rasch und vollständig dadurch bewirkt werden, daß man die betreffende Verbindung (an sich, ohne Lösungsmittel) mit einer kleinen Menge Kalikalk kocht. Da die Propenylderivate alle höher sieden als die zugehörigen Allylverbindungen, kann, wenn man ein Thermometer in die Flüssigkeit einsenkt, an dem Ansteigen und schließlichen Konstantwerden der Siedetemperatur der Fortschritt und das Ende der Umlagerung leicht erkannt werden. Meist ist sie sehr rasch, in 5—15 Minuten, beendet.

Bei Anwendung dieser Methode auf unser Isopentenylbenzol blieb der erwartete Anstieg der Temperatur aus, vielmehr hielt sich dieselbe andauernd auf 205°, so daß wir schon dachten, das Verfahren habe hier, bei dem Homoallylderivat, versagt. Erst die Durchsicht der Literatur belehrte uns, daß die beiden Kohlenwasserstoffe ausnahmsweise fast denselben Siedepunkt haben, so daß ein Steigen der Temperatur hier ausgeschlossen war. Wir setzten daher das Kochen noch 2 Stunden fort, destillierten dann über, wobei ziemlich alles bei 205—207° überging, und stellten aus dem Destillat das Dibromid dar. Dieses, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, schoß nicht mehr in den flachen Rhomben vom Schmp. 66°, sondern in den für das Dibromid des Dimethylpropenylbenzols charakteristischen dünnen Säulen vom Schmp. 128° an. Die Umlagerung war also doch erfolgt, nur geht sie bei weitem nicht so rasch vonstatten wie bei den einfachen Allylverbindungen; denn als bei einem zweiten Versuch kürzere Zeit, nur $^1/_2$ Stunde, gekocht wurde, zeigte sich, daß ein beträchtlicher Teil des Allylkörpers unverändert geblieben war.

### Isoamylbenzol,
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.

Bei der Hydrierung des Isopentenylbenzols in alkoholischer Lösung büßte der Katalysator ($PdCl_2$) nach anfänglich guter

Wirkung bald seine Wirksamkeit ein, konnte aber durch Schütteln mit Sauerstoff nach dem Verfahren von Willstätter und Waldschmidt[1]) neubelebt werden. Nach $1^1/_2$ Stunde war die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das entstandene Hydroderivat siedete scharf bei 198—199 (757 mm) und hatte die Dichte ($^{15°}/_{15°}$) 0,8620, war also identisch mit dem Isoamylbenzol von Schramm[2]) und Klages.[3])

0,1982 g gaben 0,6459 g $CO_2$ und 0,1935 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{11}H_{16}$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 89,11 | 88,87 % |
| H | 10,89 | 10,92 „ . |

Ein Versuch, den Kohlenwasserstoff aus Isoamyljodid und Phenylmagnesiumbromid zu erhalten, mißlang völlig, da weder in der Kälte noch in der Wärme Einwirkung eintrat. Dies ein weiterer Beweis, wie sehr die gesättigten Alkylhalogenide den ungesättigten an Reaktionsfähigkeit unterlegen sind.

## VI. Umsetzung des Bromids mit Natriumformanilid zu N-prim.-Isopentenyl-formanilid, $C_6H_5.N(COH).CH_2.CH:C(CH_3)_2$.

Formanilid, in der 4fachen Menge Benzol gelöst, wurde durch andauerndes Erwärmen mit feindrahtigem Natrium in die Natriumverbindung verwandelt und nach dem Erkalten das Bromid zugesetzt. Bei erneutem Erwärmen trat um 50° lebhaftes Aufsieden ein, worauf noch 4 Stunden im Ölbad gekocht wurde. Nach Zusatz von Wasser wurde die Benzolschicht abgetrennt, mit dem halben Volumen Benzin[4]) versetzt und noch vorhandenes Formanilid durch mehrmaliges Ausschütteln mit kleinen Mengen verdünnter Kalilauge beseitigt. Nachdem zur Entfernung freier Basen noch mit verdünnter Ameisensäure gewaschen worden war, wurde die Benzollösung getrocknet, das Benzol verjagt und das rückständige Öl im Vakuum de-

[1]) Ber. 54, 113, 130 (1921).

[2]) Ann. Chem. 218, 390 (1883).

[3]) Ber. 37, 2317 (1904).

[4]) Aus Benzol allein kann das Formanilid mit Kalilauge nicht oder nicht vollständig extrahiert werden. Die Kalilauge ist sofort abzutrennen, da das darin gelöste Formanilid sich rasch zu freiem Anilin zersetzt, das dann wieder in das Benzol hineingelangt.

stilliert, wobei fast alles bei 163—164° (16,5 mm) überging. Ausbeute 75%.

0,1476 g gaben 10,1 ccm N bei 19° und 754 mm.

| Berechnet für $C_{12}H_{15}NO$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 7,41 | 7,98 %. |

Dickliches, bei — 20° nicht erstarrendes Öl. Dichte ($^{15°}/_{15°}$) 1,029.

N-prim.-Isopentenyl-anilin,

$C_6H_5.NH.CH_2.CH:C(CH_3)_2$.

Aus der Formylverbindung durch einstündiges Erwärmen mit starker absolut-methylalkoholischer Kalilauge. Öl von schwachem, etwas an Krauseminze erinnerndem Geruch und dem Kochp. 136—137° (16,5 mm). Dichte ($^{15°}/_{15°}$) 0,9583.

0,1509 g gaben 11,4 ccm N bei 20° und 758 mm.

| Berechnet für $C_{11}H_{15}N$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 8,70 | 8,78 %. |

N-prim.-Isopentenyl-benzanilid,

$C_6H_5.N(CO.C_6H_5).CH_2.CH:C(CH_3)_2$.

Aus der freien Base durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad mit Pyridin ($1^1/_2$ Mol) und Benzoylchlorid (1 Mol). Krystallisiert aus wenig heißem Benzol-Benzin in farblosen, derben, oft sternförmig zusammengewachsenen Säulen vom Schmp. 80—81°. Die chloroformische Lösung entfärbt Brom momentan.

0,1328 g gaben 0,3957 g $CO_2$ und 0,0856 g $H_2O$.
0,1752 g „ 8,2 ccm N bei 19° und 753 mm.

| Berechnet für $C_{18}H_{19}NO$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 81,46 | 81,27 % |
| H | 7,22 | 7,21 „ |
| N | 5,28 | 5,42 „ . |

Hydrierung des vorigen zu N-Isoamyl-benzanilid,

$C_6H_5.N(CO.C_6H_5).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.

Die Hydrierung war, nachdem das anfangs ausgeflockte Palladium mit Sauerstoff frisch aktiviert worden war, in einer halben Stunde beendet. Das durch Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Äther isolierte, zunächst dickölige Reduktionsprodukt erstarrte nach einiger Zeit zu einer glitzernden Krystall-

masse, aus der durch zweimaliges Umlösen aus heißem Benzin lange derbe Säulen vom Schmp. 75° erhalten wurden. Die Mischprobe mit dem Ausgangskörper ergab eine Depression auf 54—65°. Von der chloroformischen Lösung wurde Brom nicht entfärbt.

0,1373 g gaben 0,4070 g $CO_2$ und 0,0984 g $H_2O$.
0,1514 g „ 7,2 ccm N bei 18° und 751 mm.

| Berechnet für $C_{18}H_{21}NO$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 80,85 | 80,85 % |
| H | 7,92 | 8,02 „ |
| N | 5,24 | 5,51 „ . |

Das zum Vergleich nötige N-Isoamylbenzanilid wurde durch ganz entsprechende Reaktionen (Formanilid → Isoamylformanilid → Isoamylanilin → Benzoylierung des letzteren) gewonnen. Bei der Darstellung des Isoamylformanilids zeigte sich wieder die viel größere Reaktionsträgheit der gesättigten Alkylhalogenide im Vergleich zu den ungesättigten; in benzolischer Lösung trat keine Umsetzung ein, vielmehr mußte das trockene Kaliumformanilid mit Isoamylbromid bis zum Kochpunkt des letzteren erhitzt werden. Das aus der Formylverbindung abgeschiedene Isoamylanilin (Siedep. 253—255°) gab ein Benzoylderivat, das nach Krystallform und Schmelzpunkt (75°, Mischprobe) mit dem obigen vollkommen identisch war.

## B. Versuche mit $\beta,\gamma$-Dimethylbutadien.

Die folgenden Verbindungen können kürzer behandelt werden, da sie genau so dargestellt wurden wie die entsprechenden des ersten Abschnitts. Von Hydrierungen wurde nur eine — die des Isohexenylbenzols zu Isohexylbenzol — ausgeführt wegen des größeren Widerstandes, den das Isohexenyl, im Vergleich zum Isopentenyl, der Wasserstoffaufnahme entgegensetzte.

### I. Dimethylbutadien-hydrobromid (prim. Isohexenylbromid), $(CH_3)_2CH:C(CH_3).CH_2.Br$.

Aus 205 g des Kohlenwasserstoffs wurden durch Sättigen mit 203 g Bromwasserstoff unter scharfer Abkühlung 365 g (85 %) annähernd reines Hydrobromid vom Siedep. 62—65°

(31 mm) erhalten. Farblose, beim Aufbewahren sich allmählich bräunende, stechend riechende und zu Tränen reizende Flüssigkeit vom spez. Gew. ($^{15°}/_{15°}$) 1,254. Siedet unter gewöhnlichem Druck mit einiger Zersetzung unscharf und unter Hinterlassung eines Rückstandes bei 144—148°. Sehr unbeständig gegen Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit 50prozent. Essigsäure binnen wenigen Minuten in Bromwasserstoff und Dimethylbutadien zurück.

1,703 g, mit 150 ccm Wasser turbiniert, erforderten nach 3 Minuten zur Neutralisation 9 ccm n-Kalilauge, nach weiteren 9 Minuten noch 1,3 ccm, im ganzen 10,3 ccm.

| Berechnet für $C_6H_{11}Br$: | Gefunden: |
|---|---|
| Br 49,03 | 48,34 %. |

Mit Brom verbindet sich das Hydrobromid in Chloroformlösung zu einem öligen Dibromid, das schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Bromwasserstoff abspaltet und bei der Vakuumdestillation vollständig in ein bei 115—119° (14 mm) siedendes öliges $C_6H_{10}Br_2$ [1]) übergeht.

### II. Versuch zum Nachweis der Zwischenbildung des tertiären Bromids, $(CH_3)_2CBr.C(CH_3):CH_2$.

14 g Dimethylbutadien wurden so, wie es bei dem entsprechenden Versuch mit Isopren beschrieben worden ist, mit $^2/_3$ der theoretischen Menge Bromwasserstoff behandelt und auch die weitere Verarbeitung genau wie dort vorgenommen. Dann wurde bei 20 mm Druck destilliert, nachdem der Siedepunkt des primären Bromids für diesen Druck zu 51—54° festgestellt worden war:

| | |
|---|---|
| 27—35° | 3,7 g |
| 35—41° | 4,5 g |
| 41—45° | 3 g |
| 45—50° | 1,5 g. |

Wie man sieht, wurde der Siedepunkt des primären Bromids überhaupt nicht erreicht; der bei weitem größte Teil versiedete

[1]) Dieses nach dem Siedepunkt und der öligen Beschaffenheit verschieden von dem von Courtot [Bull. [3] 35, 974 (1906)] beschriebenen festen Dimethylbutadiendibromid, Schmp. 49°, Siedep. 105° (14 mm).

schon bei 27—45°. Hierauf wurden die wiedervereinigten Fraktionen $^1/_2$ Stunde unter gewöhnlichem Druck auf 100° erhitzt. Bei erneuter Destillation (wieder unter 20 mm Druck) ging bis auf wenige Tropfen Vorlauf alles bei 50—54° über.

### III. Dimethylbutadien-bis-hydrobromid, wahrscheinlich $(CH_3)_2CBr.CH(CH_3).CH_2.Br$.

Entsteht mit mangelhafter Ausbeute bei andauerndem Durchleiten gasförmigen Bromwasserstoffs durch das auf 0° abgekühlte Dimethylbutadien. Die nach 1 bis 2 Tagen vorhandene feste Ausscheidung wird durch Zusatz von Ligroin vervollständigt und das abgesaugte Produkt aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Salmiakähnliche Krystalle von starkem Kampfergeruch, die sich zwischen 160° und 180° verflüchtigen, ohne vorher zu schmelzen. Beim Erhitzen mit Eisessig spaltet sich unter plötzlichem Aufkochen Bromwasserstoff ab. Die Verbindung kann in erwärmter wäßrig-alkoholischer Lösung mit Kalilauge titriert werden.

0,1866 g gaben 0,2872 g AgBr.

0,2236 g verbrauchten in alkoholischer Lösung bei 50° 17,3 ccm n/10 Kalilauge.

| Berechnet für $C_6H_{12}Br_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Br | 65,52 | 65,50 % |
| Mol.-Gew. | 244 | 257,8 . |

### IV. Umwandlung des primären Bromids in den tertiären Alkohol.

Der aus dem Bromid durch Turbinieren mit Sodalösung (vgl. die Vorschrift im ersten Abschnitt) leicht und mit guter Ausbeute (60—70 %) zu erhaltende Alkohol hat folgende Eigenschaften: Flüssigkeit von angenehmem, schwach kampferartigem Geruch; Siedep. 118—119°[1]), Dichte ($^{15°}/_{15°}$) 0,8527; durch Kochen mit einem Tropfen syrupöser Phosphorsäure wird er in wenigen Minuten in Dimethylbutadien und Wasser gespalten.

[1]) Wegen Neigung zur Wasserabspaltung besser unter vermindertem Druck zu destillieren: Siedep. 58,5—59° (66 mm).

0,1629 g gaben 0,4292 g $CO_2$ und 0,1712 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_6H_{12}O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 71,93 | 71,86 % |
| H | 12,09 | 11,76 „ . |

Nach diesen Eigenschaften ist der Alkohol identisch mit dem zuerst von Chupotsky und Mariutza[1]) aus Monochlortetramethyläthylen, später von Courtot[2]) aus Methacrylsäureester und Methylmagnesiumjodid gewonnenen $\alpha,\alpha,\beta$-Trimethylallylalkohol $(CH_3)_2C(OH).C(CH_3):CH_2$.

Das durch Erwärmen des Alkohols mit Benzoylchlorid und überschüssigem Pyridin leicht zu erhaltende Benzoat, $C_6H_{11}.O.CO.C_6H_5$, ist ein dickliches Öl, das im Vakuum unzersetzt siedet (Siedep. 126—127° [12 mm]), aber beim Kochen unter gewöhnlichem Druck rasch und vollständig in Dimethylbutadien und Benzoesäure zerfällt.

0,1419 g gaben 0,3965 g $CO_2$ und 0,0996 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{13}H_{16}O_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 76,42 | 76,21 % |
| H | 7,90 | 7,86 „ . |

Das Benzoat ist noch ein Derivat des tertiären Alkohols, denn bei der Verseifung mit Kali gibt es diesen zurück. Dagegen ist das Bromid, das aus dem Alkohol mit Bromwasserstoff entsteht, wieder das primäre [Siedep. 62—65° (31 mm)]. Dem primären Alkohol gehört auch der aus dem Bromid mit alkoholischem Natriumäthylat sich bildende Äthyläther an: $(CH_3)_2C:C(CH_3).CH_2.OC_2H_5$, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 143—143,2° (757 mm) und der Dichte ($^{15°}/_{15°}$) 0,8167. Schon sein Siedepunkt, 25° höher als der des tertiären Alkohols, schließt aus, daß er diesem letzteren entsprechen kann.

0,1427 g gaben 0,3896 g $CO_2$ und 0,1600 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_8H_{16}O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 74,92 | 74,46 % |
| H | 12,59 | 12,55 „ . |

---

[1]) Ber. 22, Ref. 760 (1889).
[2]) Bull. (3) 35, 978 (1906).

V. Prim. Isohexenylbenzol ($\beta,\gamma,\gamma$-Trimethylallyl-benzol), $C_6H_5.CH_2.C(CH_3):C(CH_3)_2$.

Die Umsetzung des Bromids mit Phenylmagnesiumbromid ergab mit sehr guter Ausbeute (80%) den Kohlenwasserstoff als geranienartig riechendes, in Kältemischung nicht erstarrendes Liquidum vom Siedep. 220—221° (750 mm) und der Dichte ($^{15°}/_{15°}$) 0,903.

0,1306 g gaben 0,4293 g $CO_2$ und 0,1164 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{12}H_{16}$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 89,93 | 89,65 % |
| H | 10,07 | 9,97 „ . |

Merkuriacetat wird von ihm quantitativ zu dem Merkurosalz reduziert:

0,8 g gaben bei einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad mit einer Lösung von Quecksilberoxyd in starker Essigsäure 2,72 g $CH_3.CO_2.Hg$ statt berechnet 2,59 g.

Das Dibromid ist ölig. — Die Umlagerung in die Propenylverbindung erfolgt noch schwieriger als bei dem Isopentenylderivat; nach einstündigem Kochen mit Kalikalk schien das meiste noch unverändert zu sein.

Bei längerem Erhitzen mit Eisessig–Bromwasserstoff im Rohr auf 100° entsteht ein Hydrobromid $C_6H_5.C_6H_{12}Br$. Öl von angenehmem, an Apfelsinenschalen erinnerndem Geruch; Siedep. 134—136° (15 mm). Gibt beim Erhitzen mit Chinolin den ursprünglichen Kohlenwasserstoff zurück. Auch beim Turbinieren mit Wasser wird es allmählich in seine Komponenten zersetzt. Infolge dieser Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit wurde bei einem Präparat, das einige Tage an der Luft gestanden hatte, der Bromgehalt etwas zu niedrig gefunden:

0,1713 g gaben 0,1244 g AgBr.

| Berechnet für $C_{12}H_{17}Br$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Br | 33,15 | 30,91 % . |

Prim. Isohexylbenzol, $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH(CH_3)_2$. Die Hydrierung verlief langsam und ging erst zu Ende, nachdem der Katalysator durch Schütteln mit Sauerstoff aufs neue aktiviert worden war. Aromatisch riechendes Öl; Siedep. 216,5

bis 217,5 (755 mm); Dichte ($^{15°}/_{15°}$) 0,8765. Mit Merkuriacetat reagierte der Kohlenwasserstoff nicht mehr.

0,1203 g gaben 0,3915 g $CO_2$ und 0,1188 $H_2O$.

| Berechnet für $C_{12}H_{18}$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 88,91 | 88,75 % |
| H | 11,19 | 11,05 „ . |

### VI. N-prim. Isohexenyl-formanilid, $C_6H_5.N(COH).CH_2.C(CH_3):C(CH_3)_2$.

Genau so dargestellt wie die entsprechende Isopentenylverbindung bildete dieses Formanilidderivat ein dickflüssiges, bei $-20°$ nicht erstarrendes, in verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches Öl vom Siedep. 169—171° (16 mm).

Durch Erwärmen mit methylalkoholischem Kali erhielt man daraus das freie N-prim. Isohexenylanilin $C_6H_5.NH.CH_2.C(CH_3):C(CH_3)_2$ als frischdestilliert farbloses, aber an der Luft sich bald orange färbendes Öl von schwachem, etwas an Dimethylanilin erinnerndem Geruch. Siedep. 144—146° (16,5 mm), Dichte ($^{15°}/_{15°}$) 0,9622.

0,1574 g gaben 10,8 ccm N bei 18° und 755 mm.

| Berechnet für $C_{12}H_{17}N$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 8,00 | 8,03 %. |

Das beim Erwärmen der Base mit Benzoylchlorid und Pyridin sich bildende Benzoylderivat krystallisierte aus heißem Ligroin in derben quadratischen Tafeln vom Schmelzpunkt 97,5—98,5°.

0,1823 g gaben 7,9 ccm N bei 15° und 759 mm.

| Berechnet für $C_{19}H_{21}NO$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 5,02 | 5,13 %. |

### Di-Isohexenylanilin, $C_6H_5.N(C_6H_{11})_2$.

Ein Körper von wahrscheinlich dieser Konstitution entstand, als eine eisgekühlte Lösung von Isohexenylbromid (16,3 g) in dem 3 fachen Volumen Benzin allmählich mit einer ätherischen Lösung von Anilin (9,3 g) versetzt wurde. Unter geringer Erwärmung schied sich bald festes Anilinbromhydrat ab. Nach mehrtägigem Stehen wurde, um die Abscheidung

zu vervollständigen, stark abgekühlt, von dem Festen abgesaugt und die Lösung verdunsten gelassen. Es hinterblieb eine strahlige Krystallmasse (7 g), die aus wenig heißem Methylalkohol umkrystallisiert wurde: rosettenförmig verwachsene Säulen vom Schmp. 58—59°. Die Verbindung hat den Charakter einer nur schwachen Base; von verdünnter Schwefelsäure wird sie erst beim Erwärmen reichlicher gelöst.

0,1319 g gaben 0,4044 g $CO_2$ und 0,1254 g $H_2O$.
0,3019 g „ 14,4 ccm N bei 19° und 756 mm.

| Berechnet für $C_{18}H_{27}N$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 83,97 | 83,62 % |
| H | 10,58 | 10,64 „ |
| N | 5,45 | 5,55 „ . |

# Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

## 162. Modelle zur Erläuterung einiger Sätze der Symmetrielehre im stereochemischen Unterricht.

Von

**Ernst Mohr.**

(Eingegangen am 17. August 1922.)

In Pasteurs Betrachtungen über die Asymmetrie der in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen[1]) spielt der Begriff des mit seinem Spiegelbilde nicht überdeckbaren Moleküls eine große Rolle. Es ist allgemein bekannt, daß ein Molekül, welches eine Ebene der einfachen Symmetrie hat, mit seinem Spiegelbilde überdeckbar ist, aber nicht ein solches, das überhaupt gar kein Symmetrieelement aufweist. Aus der Betrachtung des menschlichen Körpers einerseits, der Hand und des Fußes andererseits, ergibt sich das ja ohne weiteres. Dagegen war die Tatsache, daß ein Gegenstand, der keine Ebene der einfachen Symmetrie, wohl aber ein Symmetriezentrum oder eine Ebene der zusammengesetzten Symmetrie hat, mit seinem Spiegelbilde überdeckbar ist, in Chemikerkreisen längere Zeit nicht genügend bekannt.[2]) Auf diese den Krystallographen längst bekannte Tatsache hat in der chemischen Literatur als erster wohl Groth[3]) im Anschluß an eine etwas unvollständige Betrachtung Ladenburgs[4]) hingewiesen. Da aber auch die von Groth damals gegebene Definition der Ebenen der zusammengesetzten Symmetrie un-

[1]) Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 28.

[2]) Das war zu meinem lebhaften Bedauern einst auch bei mir der Fall; vgl. dies. Journ. [2] 87, 91 (1913).

[3]) Groth, Ber. 28, 2510 (1895).

[4]) Ladenburg, Ber. 28, 1995 (1895).

zulänglich ist, sollen zunächst die hier in Betracht kommenden Definitionen und Sätze der Symmetrielehre kurz besprochen werden.

Ein Körper, der eine Ebene der zusammengesetzten Symmetrie (Drehspiegelungsebene) hat, kommt mit sich selbst zur Deckung, wenn man ihn nach Spiegelung an dieser Ebene um die Normale zu dieser Ebene (Drehspiegelachse) um $360^0/n$ dreht. Spiegelung und Drehung, die hier untrennbar miteinander verbunden sind, können auch in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt werden. Der Divisor $n$ ist immer eine ganze, gerade Zahl, und zwar bei krystallographischen Betrachtungen mit Rücksicht auf das Gesetz der rationalen Indices gleich 2 oder 4 oder 6. Je nach der Größe von $n$ nennt man die Drehspiegelachse eine zwei-, vier- oder sechszählige. Betreffs der Auffassung einer Ebene und Achse der dreizähligen Drehspiegelung als einer dreizähligen Achse der einfachen Symmetrie, die mit einer dazu senkrecht stehenden Ebene der einfachen Symmetrie derart kombiniert ist, daß Drehung und Spiegelung vollkommen unabhängig voneinander ausgeführt werden können, vgl. z. B. Groth, Physikalische Krystallographie, 4. Aufl., S. 329 (1905).

Bei Untersuchung von Molekülmodellen kommt das Rationalitätsgesetz meist gar nicht in Betracht; daher kann $n$ hier auch größer als 6 sein; vgl. z. B. das Cyclooctanmodell mit einer achtzähligen Drehspiegelungsachse: dies. Journ. [2] **98**, 350—351 (1918).

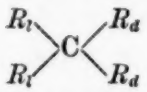
Betreffs der zweizähligen Drehspiegelungsachse sei noch folgendes erwähnt. Durch den Schnittpunkt einer solchen Achse mit ihrer Drehspiegelungsebene kann man in jeder beliebigen Richtung eine vollkommen gleichwertige, zweizählige Drehspiegelachse und senkrecht zu ihr die zugehörige Drehspiegelebene legen. Es gibt also keinen Körper, der nur eine einzige zweizählige Drehspiegelachse und nur die eine zu dieser Achse gehörende Ebene der zusammengesetzten Symmetrie hat; entweder hat er unendlich viele oder gar keine. Wenn also Groth in seiner physikalischen Krystallographie als Merkmal der pinakoidalen Klasse des triklinen Krystallsystems (S. 335) „eine zweizählige Achse und dazu senkrechte Ebene der zusammengesetzten Symmetrie“ angibt, so ist das die in

der klassischen Philologie als „pars pro toto“ bekannte Ausdrucksweise. Vollständiger wäre hier die Angabe: „Unendlich viele zweizählige Achsen und dazu senkrechte Ebenen ...“ Zwecks Vereinfachung der Denkoperationen und der Ausdrucksweise hat man für diese unendliche Mannigfaltigkeit einen sehr einfachen und anschaulichen Begriff eingeführt: das Symmetriezentrum, worunter man den Schnittpunkt aller dieser unendlich vielen zweizähligen Achsen und Ebenen der zusammengesetzten Symmetrie versteht. In jedem Körper, der ein Symmetriezentrum hat, gehört zu jedem Punkte $A$, der nicht im Symmetriezentrum selbst liegt, ein zweiter Punkt $B$ (und nur dieser eine) in solcher Lage, daß die Strecke $AB$ vom Symmetriezentrum halbiert wird.

Von dem Inhalte dieser Sätze kann sich derjenige, der sich nur selten mit Symmetrielehre und Krystallographie beschäftigt, zunächst meist keine anschauliche Vorstellung machen, hauptsächlich aus dem Grunde, weil das alltägliche Leben keine Gegenstände darbietet, die nur ein Symmetriezentrum oder nur eine vier- oder sechszählige Drehspiegelachse haben. Hier sind also Modelle sehr erwünscht. Krystallographische Modelle, also Polyeder, sind nicht billig genug; ihre Herstellung ist meist zu schwierig und zu zeitraubend. Daher werden auf den folgenden Zeilen einige Modelle beschrieben, die man sich leicht und schnell mit den einfachsten Loboratoriumshilfsmitteln herstellen kann, und welche den meines Erachtens großen Vorzug haben, daß sie auf den ersten Blick überhaupt gar nichts mit Krystall- oder Molekülmodellen gemeinsam zu haben scheinen. Das scheint mir in didaktischer Hinsicht deswegen ein Vorzug zu sein, weil diese Modelle recht deutlich zeigen, daß den Gesetzen der Symmetrielehre nicht nur Krystalle, Polyeder und Punktgitter unterworfen sind, sondern alle Raumgebilde, selbst die allertrivialsten, wie z. B. ein geknicktes Stück Pappe oder ein krummer Draht. Durch solche Betrachtungen wird die geometrische Phantasie angeregt, das räumliche Vorstellungsvermögen geschult und die Übertragung einer geometrischen Erkenntnis z. B. von einer stereographischen Projektion oder einem Krystall auf ein Molekülmodell erleichtert.

## Modelle, die außer einer vierzähligen Drehspiegelungsachse (und der damit untrennbar verbundenen zweizähligen Achse der einfachen Symmetrie) keine Symmetrieelemente haben.

Substanzen, deren Moleküle nur eine vierzählige Drehspiegelungsachse aufweisen, sind meines Wissens bisher weder dargestellt, noch in der Natur aufgefunden worden; doch ist es nicht ausgeschlossen, daß man in absehbarer Zeit auch auf solche Stoffe stoßen wird. Zum Beispiel hat das Molekül von der Formel




eine vierzählige Drehspiegelungsachse.[1]) Hier bezeichnen $R_l$ und $R_d$ strukturidentische Atomgruppen von enantiomorpher Konfiguration, z. B.: —CH(OH)·COOH.

Einen einfachen Gegenstand, der außer einer vierzähligen Drehspiegelungsachse und der damit ja immer untrennbar verbundenen zweizähligen Achse der einfachen Symmetrie kein anderes Symmetrieelement enthält, erhält man, wenn man an dem in Abb. 1 dargestellten hakenkreuzähnlichen Kartonstück

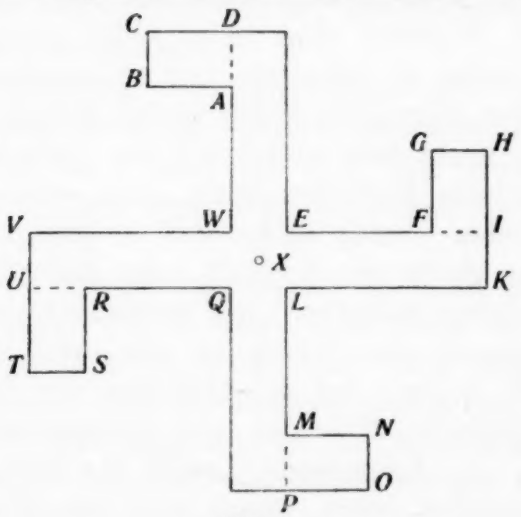



Abb. 1.

die zwei Lappen *ABCD* und *MNOP* senkrecht nach oben, und die beiden anderen Lappen *FGHI* und *RSTU* senkrecht nach unten biegt. Die gestrichelten Geraden *AD*, *FI*, *MP* und

[1]) Gösta Hartwall, Dissertation Helsingfors, 1904. Vgl. hierzu dies. Journ. [2] 87, 92 (1913).

$RU$ sind die Knicklinien; $X$ ist der Durchstoßpunkt der vierzähligen Drehspiegelungsachse durch die zugehörige Drehspiegelebene. Stellt man zwei solche Modelle senkrecht übereinander derart, daß das eine Modell das Spiegelbild des anderen ist (Abb. 2; die Spiegelebene hat man sich in der Mitte zwischen den beiden Modellen horizontal liegend zu denken), so wird das eine Modell durch Drehung um 90° nach links oder nach rechts um die strichpunktiert gezeichnete Drehspiegelachse $AB$ in parallele Stellung zu dem nicht gedrehten gebracht.[1])

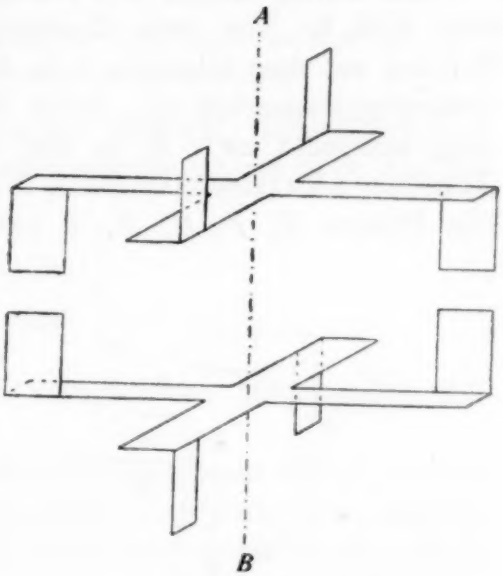


Abb. 2.

Ein ganz ähnliches, vielleicht noch etwas einfacher herstellbares Modell mit denselben Symmetrieeigenschaften erhält man, wenn man in eine kreisrunde Kartonscheibe (Abb. 3) vier Einschnitte $BCD$, $FGH$, $KLM$ und $OPQ$ macht und die vier Lappen ähnlich wie in dem zuerst beschriebenen Modell um die Knicklinien $AB$, $EF$, $IK$ und $NO$ abwechselnd senkrecht (oder schräg) nach oben und unten biegt. $R$ ist natürlich der Durch-

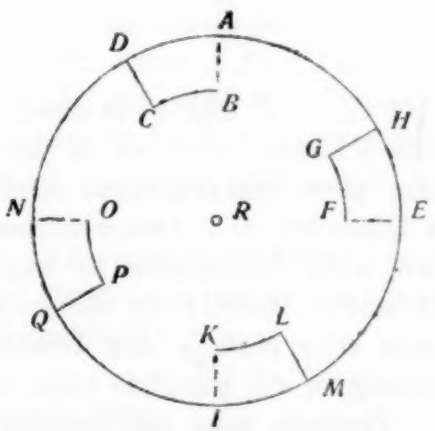
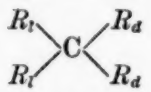


Abb. 3.

[1]) Deckoperationen mit Körpern, die eine Drehspiegelachse haben, werden besonders einfach und übersichtlich, wenn man, wie in Abb. 2, die zu vergleichenden Körper **übereinander** stellt, so daß ihre Drehspiegelachsen auf einer und derselben Senkrechten liegen. Die Drehspiegelebenen liegen dann also horizontal.

## Modelle, die außer einer vierzähligen Drehspiegelungsachse (und der damit untrennbar verbundenen zweizähligen Achse der einfachen Symmetrie) keine Symmetrieelemente haben.

Substanzen, deren Moleküle nur eine vierzählige Drehspiegelungsachse aufweisen, sind meines Wissens bisher weder dargestellt, noch in der Natur aufgefunden worden; doch ist es nicht ausgeschlossen, daß man in absehbarer Zeit auch auf solche Stoffe stoßen wird. Zum Beispiel hat das Molekül von der Formel




eine vierzählige Drehspiegelungsachse.[1]) Hier bezeichnen $R_l$ und $R_d$ strukturidentische Atomgruppen von enantiomorpher Konfiguration, z. B.: —CH(OH)·COOH.

Einen einfachen Gegenstand, der außer einer vierzähligen Drehspiegelungsachse und der damit ja immer untrennbar verbundenen zweizähligen Achse der einfachen Symmetrie kein anderes Symmetrieelement enthält, erhält man, wenn man an dem in Abb. 1 dargestellten hakenkreuzähnlichen Kartonstück

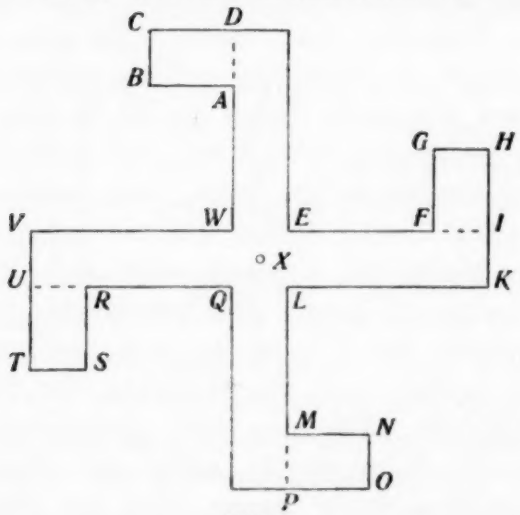



Abb. 1.

die zwei Lappen *ABCD* und *MNOP* senkrecht nach oben, und die beiden anderen Lappen *FGHI* und *RSTU* senkrecht nach unten biegt. Die gestrichelten Geraden *AD*, *FI*, *MP* und

[1]) Gösta Hartwall, Dissertation Helsingfors, 1904. Vgl. hierzu dies. Journ. [2] 87, 92 (1913).

*RU* sind die Knicklinien; *X* ist der Durchstoßpunkt der vierzähligen Drehspiegelungsachse durch die zugehörige Drehspiegelebene. Stellt man zwei solche Modelle senkrecht übereinander derart, daß das eine Modell das Spiegelbild des anderen ist (Abb. 2; die Spiegelebene hat man sich in der Mitte zwischen den beiden Modellen horizontal liegend zu denken), so wird das eine Modell durch Drehung um 90° nach links oder nach rechts um die strichpunktiert gezeichnete Drehspiegelachse *AB* in parallele Stellung zu dem nicht gedrehten gebracht.[1])

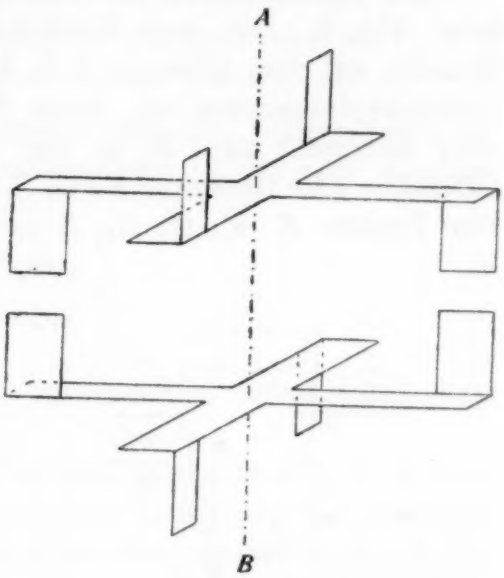


Abb. 2.

Ein ganz ähnliches, vielleicht noch etwas einfacher herstellbares Modell mit denselben Symmetrieeigenschaften erhält man, wenn man in eine kreisrunde Kartonscheibe (Abb. 3) vier Einschnitte *BCD*, *FGH*, *KLM* und *OPQ* macht und die vier Lappen ähnlich wie in dem zuerst beschriebenen Modell um die Knicklinien *AB*, *EF*, *IK* und *NO* abwechselnd senkrecht (oder schräg) nach oben und unten biegt. *R* ist natürlich der Durch-

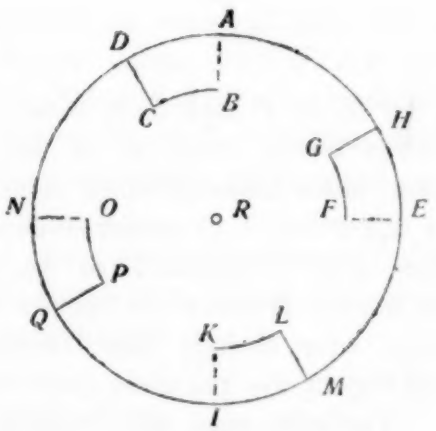


Abb. 3.

[1]) Deckoperationen mit Körpern, die eine Drehspiegelachse haben, werden besonders einfach und übersichtlich, wenn man, wie in Abb. 2, die zu vergleichenden Körper übereinander stellt, so daß ihre Drehspiegelachsen auf einer und derselben Senkrechten liegen. Die Drehspiegelebenen liegen dann also horizontal.

stoßpunkt der Drehspiegelungsachse durch die zugehörige Drehspiegelebene.

Ein drittes Modell mit vierzähliger Drehspiegelungsachse zeigt Abb. 4. Die zwei Korkstopfen *A* und *B* sitzen mit Reibung auf dem Glasrohr *CD*, dessen Achse die vierzählige Drehspiegelungsachse ist. Jeder Stopfen hat eine Durchbohrung senkrecht zu *CD*, in der die rechtwinklig gebogenen Glasrohre oder Glasstäbe *EFG*, *HIK*, *LMN* und *OPQ* stecken. Die Punkte *E*, *F*, *G*, *H*, *I* und *K* liegen in einer Ebene,

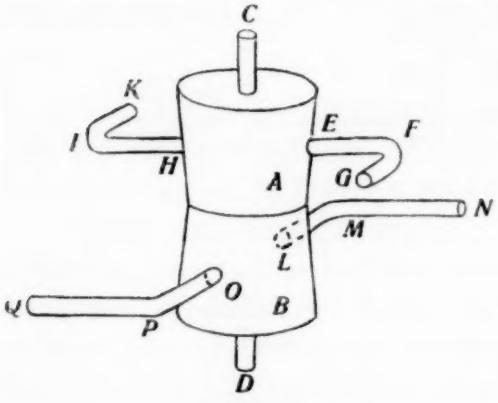



Abb. 4.

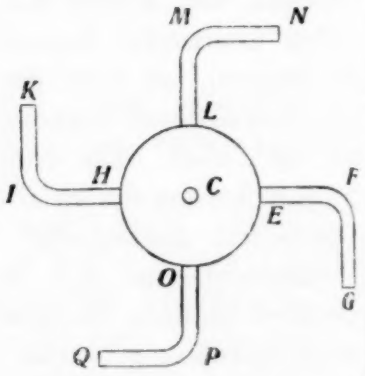
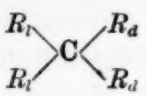



Abb. 5.

*L*, *M*, *N*, *O*, *P* und *Q* in einer anderen. Das Modell hat die richtige Form, wenn es in der Richtung *CD* betrachtet, die Form eines Hakenkreuzes zeigt (Abb. 5). Steckt man durch die Glasrohre *CD* zweier solcher Modelle einen gut passenden Glas- oder Eisenstab, so kann man durch Drehung eines der beiden Modelle um diesen Stab um 90° nach links oder rechts sehr einfach den Übergang aus der spiegelbildlichen Stellung in die parallele (oder umgekehrt) zeigen.

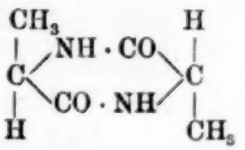
Verdreht man den Stopfen *A* gegen den Stopfen *B* um das Glasrohr *CD* um 90° nach rechts oder nach links, so erhält man ein Modell, welches nun eine Ebene der einfachen Symmetrie hat, nämlich die senkrecht auf *CD* stehende Ebene, in der sich die beiden Stopfen berühren. Diese Eigenschaft der Körper mit vierzähliger Drehspiegelachse kann unter Umständen, z. B. bei Molekülmodellen, die der obenerwähnten Formel



oder einer anderen ähnlichen entsprechen, die Prüfung auf Symmetrieelemente und die Auffindung ihrer Lage erleichtern.

### Modelle, die als einziges Symmetrieelement ein Symmetriezentrum haben.

Ein recht einfach gebautes Molekül, dessen einziges Symmetrieelement ein Symmetriezentrum ist, ist z. B. das des *dl*-Alaninanhydrid[1]):




Das Symmetriezentrum liegt natürlich im Mittelpunkte des Ringes.

Erstes Modell: Man macht, ähnlich wie in Abb. 3, in eine kreisrunde Kartonscheibe Einschnitte, aber nicht vier, sondern nur zwei, einander diametral gegenüberliegende (z. B.: *BCD* und *KLM*), und biegt dann den einen Lappen nach oben, den anderen nach unten.

Zweites Modell: Man schneidet an einem Modell der in Abb. 1 dargestellten Art die beiden Arme *EFGHIKL* und *QRSTUVW* durch zwei Schnitte (*EL* und *QW*) ab. Natürlich muß nun der Lappen *MNOP* senkrecht nach unten gebogen werden, wenn der Lappen *ABCD* senkrecht nach oben gebogen ist.

Drittes Modell: Man steckt drei verschieden lange Drahtstücke (Stücke von Stricknadeln) durch eine kleine Korkkugel so hindurch, daß ein triklines Achsenkreuz entsteht.

Ein viertes Modell desselben Symmetriegrades, hergestellt aus einem einzigen Stück biegsamen Drahtes, zeigt die perspektivische Abb. 6. Die Strecken *AB*, *BC*, *CD*, *DE* und *EF* sind gleich lang, die Winkel bei *B*, *C*, *D* und *E* gleich 90°. Bei der hier gewählten Aufstellung liegen die Drahtstücke *ABC* und *DEF* horizontal,

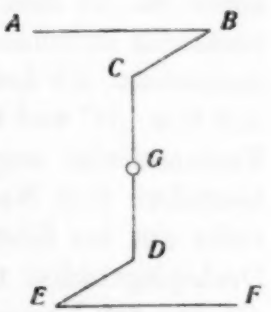



Abb. 6.

[1]) E. Fischer u. Karl Raske, Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. 1906, 371; Chem. Zentralbl. 1906, II, 59.

$CD$ vertikal. Die Stücke $AB$ und $EF$ verlaufen von links nach rechts, $BC$ und $DE$ von hinten nach vorn. Das Symmetriezentrum liegt in dem nötigenfalls durch eine kleine Siegellackkugel markierten Punkte $G$, der in der Mitte zwischen den Ecken $C$ und $D$ liegt.

Fünftes Modell: Aus dem in Abb. 4 dargestellten Modell entfernt man die Glasstäbe $HIK$ und $OPQ$ und dreht die Stopfen $A$ und $B$ um das Glasrohr $CD$ so, daß man, in der Richtung $CD$ blickend, das durch Abb. 7 dargestellte Bild sieht.

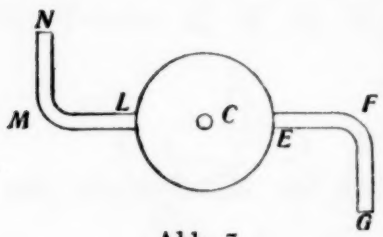


Abb. 7.

Daß man ein Symmetriezentrum ganz beliebig liegenden, zweizähligen Drehspiegelungsachsen und senkrecht auf ihnen stehenden Ebenen der zusammengesetzten Symmetrie gleichsetzen darf, sofern nur Achsen und Ebenen sich im Symmetriezentrum schneiden, kann man an den hier beschriebenen Modellen in mannigfaltiger Weise zeigen. Es empfiehlt sich, diese Versuche in der Weise auszuführen, daß man zwei identische Modelle in der oben (Fußnote von S. 97) angegebenen Art spiegelbildlich zueinander senkrecht übereinander stellt und dann das eine durch Drehung um 180° um die senkrecht stehende Achse in parallele Stellung zum anderen bringt. Beim triklinen Achsenkreuz (3. Modell, S. 99) kann man auf diese Weise besonders einfach zeigen, daß jedes der drei schief zueinander stehenden Drahtstücke eine zweizählige Drehspiegelachse ist. In dem vierten Modell (Abb. 6) kann man leicht drei senkrecht aufeinander stehende zweizählige Drehspiegelachsen nachweisen, die durch den Punkt $G$ gehen und den Drahtstücken $AB$ bzw. $BC$ und $CD$ parallel sind. Das aus einer kreisrunden Kartonscheibe angefertigte (erste) Modell (S. 99) eignet sich besonders zum Nachweis der Tatsache, daß außer der senkrecht auf der Ebene des Kartonblattes stehenden, zweizähligen Drehspiegelachse noch unendlich viele andere vorhanden sind, die in der Ebene des Kartonblattes liegen. Aber auch unendlich viele schräg zur Ebene des Kartonblattes liegende Drehspiegelachsen kann man nachweisen, wenn man ein solches Modell mit einer Stativklammer schräg zur Horizontalebene

befestigt, das andere Modell (vgl. Fußnote von S. 97) in die Hand nimmt und so in die für die vorliegende Betrachtung nötigen Stellungen bringt.

---

Nach dem Muster einiger der hier beschriebenen Modelle kann man sich leicht auch solche für manche andere Symmetrieklassen herstellen. Sie kommen vielleicht für den krystallographischen Unterricht in Betracht, aber wohl kaum für den stereochemischen, brauchen also hier nicht besprochen zu werden.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

# Zur Spektrochemie der Tropanderivate.

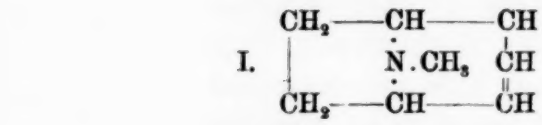
Von

**K. v. Auwers.**

(Eingegangen am 23. August 1922.)

In einer Sammlung von Aufsätzen, die dem hervorragenden Erforscher des Camphers gewidmet sind, mögen einige Beobachtungen am Platze sein, die sich auf das ähnlich gebaute Tropan und dessen Derivate beziehen.

Anlaß zu dieser Arbeit gab eine Untersuchung meines Kollegen J. Gadamer über das Anhydroekgonin, die ihn zu der Ansicht führte, daß an Stelle des früher bevorzugten



Symbols I Formel II der richtige Ausdruck für die Struktur dieser Verbindung sei.[1])

Um diese Auffassung wennmöglich auch spektrochemisch zu beweisen, untersuchte ich den Äthylester des Anhydroekgonins optisch, fand aber statt der nach Formel II zu erwartenden Exaltationen das Zerstreuungsvermögen normal und das Brechungsvermögen sogar etwas zu niedrig. Entweder war also die Gadamersche Ansicht unrichtig, oder es lagen hier besondere spektrochemische Verhältnisse vor. Letztere Vermutung schien um so eher berechtigt, als bereits vor 30 Jahren Eykman[2]) an einigen Merlingschen Präparaten von Tropanderivaten abnorm niedrige spektrochemische Kon-

[1]) Gadamer u. John, Arch. f. Pharm. 1921, 227. — Vgl. auch Willstätter, Ann. Chem. 422, 22 (1921).

[2]) Ber. 25, 3069 (1892).

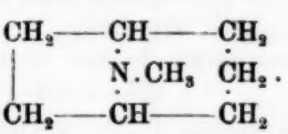
stanten festgestellt und die Ursache hierfür in dem eigenartigen Bau dieser Substanzen gesucht hat.

Um hier Sicherheit zu schaffen und spektrochemische Konstitutionsbestimmungen auf diesem Gebiet zu ermöglichen, war zunächst zu untersuchen, ob Abkömmlinge des Tropans regelmäßig niedrigeres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen, als nach den spektrochemischen Regeln zu erwarten ist, und vielleicht auch bei verwandten Systemen, wie beispielsweise bei den Angehörigen der Granatanin-Gruppe, die gleiche Erscheinung auftritt. Andererseits war zu prüfen, ob die Substanzen, aus deren Ringsystemen sich die Moleküle der Tropanderivate zusammensetzen, d. h. die Pyrrolidine und Piperidine und deren N-Methylderivate, im Gegensatz zu jenen Körpern stets optisch normal sind. Endlich war festzustellen, welchen Einfluß der Ersatz der Gruppe $>N.CH_3$ durch ein anderes Radikal, z. B. ein *gem.* Dimethyl $>C(CH_3)_2$, auf die optischen Eigenschaften solcher polycyclischer Verbindungen ausübt. Hier boten sich die Abkömmlinge des Camphers als die nächstliegenden Vergleichsobjekte dar.

Ein Teil des zur Beantwortung der aufgeworfenen Fragen erforderlichen Materials konnte der Literatur, namentlich den Untersuchungen von Eykman, entnommen werden, jedoch waren in manchen Fällen Kontrollbestimmungen wünschenswert. Für die eigenen Untersuchungen wurden mir kostbare Präparate von den Herren Gadamer und Willstätter, sowie von den Firmen E. Merck und Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt, wofür ich meinen wärmsten Dank sage. Ebenso danke ich Frl. Dr. Lechner und Herrn Dr. Krollpfeiffer aufrichtig für ihre Unterstützung bei der Darstellung weiterer Präparate und bei der Bestimmung von Dichten und Brechungsindizes bei hoher Temperatur.

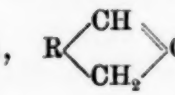
### Präparate.

Tropan,

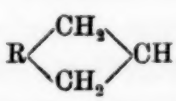


Die eine der untersuchten Proben war in der Merckschen Fabrik frisch bereitet worden und erwies sich als sehr rein,

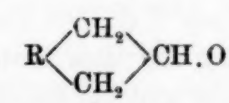
denn die Kontrollbestimmungen der nochmals über Natrium destillierten Substanz stimmten fast vollkommen mit denen an der ursprünglichen Probe überein. Fast die gleichen Werte lieferte auch ein Präparat, das Herr Alsfeld im hiesigen pharmazeutisch-chemischen Institut dargestellt hatte. Beide Proben waren frei von ungesättigter Substanz. Ihre Dichte war $d_4^{20} = 0{,}931$ und 0,932[1]), was befriedigend mit der früheren Beobachtung von Willstätter[2]) stimmt, aus der sich $d_4^{20} = 0{,}930$ berechnet.

Tropidin,  .[3])

Auch von dieser Verbindung kamen frische Präparate von E. Merck und Herrn Alsfeld zur Untersuchung, deren Konstanten fast identisch waren. Die Dichte beider Proben: $d_4^{20} = 0{,}953$ und 0,952 war etwas höher als der seinerzeit von Eykman[4]) gefundene Wert 0,946.

Tropin, 

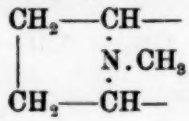
Der an einem reinen Präparat von E. Merck für die Dichte gefundene Wert $d_4^{99,5} = 1{,}0164$ stimmt vortrefflich mit Eykmans Bestimmung $d_4^{7\,6} = 1{,}0392$ überein, denn wenn man diesen Wert auf 99,5° umrechnet, erhält man $d_4^{99,5} = 1{,}016$. Dagegen weichen die Bestimmungen der Indizes etwas voneinander ab, denn aus den Eykmanschen Beobachtungen ergibt sich beispielsweise $n_\alpha^{99,8} = 1{,}4760$, statt 1,4792.

Acetyl- und Propionyl-tropein, 

Beide Ester, die von Herrn Alsfeld dargestellt wurden, sind Öle und konnten daher bei Zimmertemperatur unter-

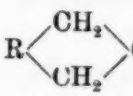
[1]) Alle neuen Dichteangaben sind auf den luftleeren Raum bezogen.

[2]) Ann. Chem. 317, 326 (1901).

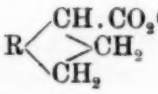
[3]) Der Raumersparnis halber wird in den Formeln der Tropanderivate die Molekülhälfte  mit R bezeichnet.

[4]) Ber. 25, 3073 (1892).

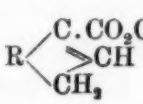
sucht werden. Herr Alsfeld wird diese Körper an anderer Stelle beschreiben.

Tropinon,  .

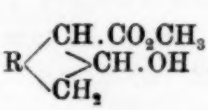
Ein Präparat von E. Merck wurde im Wasserstoffstrom destilliert und ging konstant bei 218—218,5° über. Obwohl das Tropinon schon bei 41° schmilzt, untersuchte man die Substanz im strömenden Wasserdampf, da auch andere Tropinonabkömmlinge auf etwa 100° erhitzt werden mußten, und im allgemeinen Indizes und Dichte sich unter diesen Bedingungen rascher und leichter bestimmen lassen als bei Temperaturen zwischen etwa 50—90°.

Tropan-2-carbonsäureäthylester (Hydroekgonidinäthylester),  .

Von dieser Verbindung kamen zwei Präparate zur Untersuchung, die von Herrn K. John im hiesigen pharmazeutisch-chemischen Institut hergestellt worden waren. Die Proben siedeten unter 15 mm Druck bei 137—139° und lieferten fast identische Werte. Auch Kontrollbestimmungen, die später mit einem Merckschen Präparat ausgeführt wurden, fielen ganz ähnlich aus.

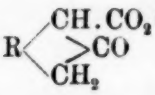
Tropidin-2-carbonsäureäthylester (Anhydroekgoninäthylester),  .

Auch von dieser Substanz standen zwei Präparate von Herrn John zur Verfügung, die einmal im ursprünglichen Zustande und ein zweites Mal nach erneuter Destillation im Vakuum untersucht wurden. Sämtliche Beobachtungsreihen stimmten gut überein. Die Siedepunkte der verschiedenen Proben entsprachen den Literaturangaben; beispielsweise wurde Siedep.$_{12}$ = 137—138° gefunden.

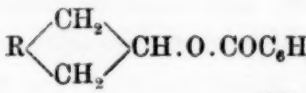
l-Ekgoninmethylester,  .

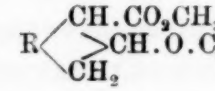
Das von der Firma E. Merck gelieferte Präparat war ein gelbes Öl, dessen Färbung so stark war, daß nur $n_\alpha$ und $n_D$ bestimmt werden konnten. Von dem Versuch einer Destillation

im Vakuum wurde auf sachverständigen Rat wegen der großen Empfindlichkeit der Substanz abgesehen.

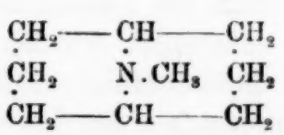
Tropinon-2-carbonsäureäthylester,  .

Obwohl das Präparat, das gleichfalls von E. Merck stammte, etwas bräunlich gefärbt war, konnte in diesem Falle noch $H_\beta$ gemessen werden. Die Bestimmungen wurden rasch unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt, da das Öl begierig Wasser anzieht und dabei in ein festes Hydrat übergeht.

Tropacocain,  ,

d-$\psi$-Cocain und (d + l)-$\psi$-Cocain,  .

Sämtliche Präparate stammten von der Firma E. Merck und wurden im strömenden Wasserdampf untersucht. Das Tropacocain besaß den allgemein in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 49°. Das (d + l)-$\psi$-Cocain schmolz bei 81,5°, wie auch Willstätter und Baumer[1]) kürzlich fanden. Das d-$\psi$-Cocain erweichte gegen 40° und war bei 41° klar geschmolzen. Einhorn und Markquardt[2]) geben 43—45° unter vorhergehendem Erweichen an, während Silbermann und Giesel[3]) den Schmelzpunkt bei 46—47° fanden. Da der Körper nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden kann, und das Präparat im übrigen einen guten Eindruck machte, kam es im ursprünglichen Zustand zur Untersuchung.

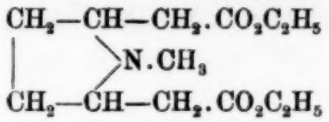
Pseudopelletierin,  .

Ein Merckscher Präparat wurde im Vakuum destilliert, wobei es unter 10 mm Druck ohne Vor- und Nachlauf bei 121,4—122° überging. Der Schmelzpunkt lag bei 48—49°.

---

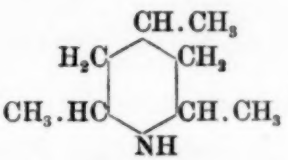
[1]) Ann. Chem. 422, 34 (1921).
[2]) Ber. 23, 981 (1890).
[3]) Ber. 23, 509 (1890).

N-Methylpyrrolidin-2,5-diessigsäurediäthylester,



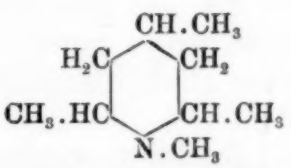
Ein Präparat von Herrn Willstätter wurde einmal im ursprünglichen Zustand, ein zweites Mal nach einer Destillation im Vakuum untersucht. Die Substanz ging unter 11 mm Druck bei 163,8—164,8° über, was mit Willstätters[1]) Beobachtung: Siedep.$_9$ = 162,5°, genügend übereinstimmt.

2,4,6-Trimethylpiperidin (sym. Copellidin),



Der Körper wurde in der üblichen Weise durch Reduktion des sym. Collidins mit Natrium und siedendem Alkohol gewonnen und dreimal über metallischem Natrium destilliert. Das Präparat siedete bei 145—147° (Jaeckle[2]): 145—148°) und besaß die Dichte $d_4^{20} = 0{,}831$.

N-Methyl-2,4,6-trimethyl-piperidin (N-Methyl-sym-copellidin),



Beim Zusammengeben äquimolekularer Mengen von Copellidin und Jodmethyl siedete das Gemisch auf und erstarrte alsbald zu einer festen Masse. Nach mehrstündigem Stehen löste man das Produkt in Wasser, entfernte Spuren von Öl durch Filtrieren, nahm die durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base in Äther auf, trocknete über Ätzkali, verjagte den Äther und rektifizierte den Rückstand zweimal über metallischem Natrium.

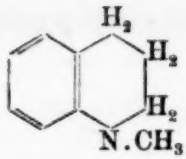
Die Base ist ein farbloses Öl, das bei 153—155° siedet; für die Dichte wurde $d_4^{20} = 0{,}823$ gefunden.

0,1092 g gaben 9,45 ccm N bei 18° und 751,5 mm.

| Berechnet für $C_9H_{19}N$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 9,9 | 9,8 % . |

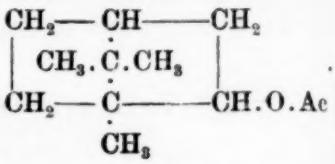
[1]) Ann. Chem. 422, 26 (1921).
[2]) Ann. Chem. 246, 43 (1888).

N-Methyl-tetrahydrochinolin (Kairolin),



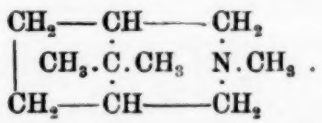
Das nach der Vorschrift von Feer und Koenigs[1]) durch Reduktion von Chinolinjodmethylat dargestellte Präparat siedete bei 244,5° und besaß bei 20° das spez. Gew. 1,021, was mit den Angaben in der Literatur gut übereinstimmt.[2])

Bornylacetat, Isobornylacetat und Bornylisovalerianat,



Hochprozentige Präparate dieser Substanzen, die von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt waren, wurden durch mehrfache Destillation im Vakuum gereinigt. Folgende Siedepunkte wurden beobachtet: Bornylacetat: Siedep.$_9$ = 89°; Isobornylacetat: Siedep.$_9$ = 88–89°; Bornylisovalerianat: Siedep.$_8$ = 117,5—118°.

N-Methyl-camphidin,



Zunächst wurde nach der Vorschrift von Tafel und Eckstein[3]) durch elektrolytische Reduktion von Campher-säureimid Camphidin dargestellt.[4]) Das, leider nur in sehr mäßiger Ausbeute erhaltene, Produkt entsprach in jeder Beziehung der von jenen Autoren gegebenen Beschreibung. Zur Methylierung verrieb man es unter Wasserkühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl. Unter lebhafter Erwärmung wurde das Gemisch halbflüssig und erstarrte dann sofort zu einer harten Masse, die man in wenig kaltem Wasser

[1]) Ber. 18, 2388 (1885).

[2]) Brühl, Z. phys. Chem. 22, 390 (1897).

[3]) Ber. 34, 3274 (1901).

[4]) Da das hiesige Chemische Institut für derartige Operationen nicht eingerichtet ist, hatte Hr. Prof. Erich Müller die Güte, die Elektrolyse in seinem Laboratorium durch Hrn. Dr. Ing. Friedrich Müller ausführen zu lassen. Beiden Herren sage ich hierfür aufrichtigen Dank.

löste. Auf Zusatz von Natronlauge schied sich ein Öl ab, das in Äther aufgenommen, über Ätzkali getrocknet und dann rektifiziert wurde. Der Siedepunkt lag bei etwa 195—197°, konnte jedoch wegen der geringen Menge nicht genau bestimmt werden.

Nachdem Dichte und Brechungsindizes bestimmt waren, wurde die Substanz zum zweiten Mal destilliert, wobei sie bei der gleichen Temperatur überging. Da die Konstanten dieses zweiten Destillates von denen des ersten etwas, wenn auch nur unbedeutend, abwichen, wurde die Verbindung ein drittes Mal, und zwar über Natrium, destilliert. Dichte und Indizes dieses Endproduktes waren so gut wie identisch mit denen des zweiten Destillates; das Präparat durfte daher als rein angesehen werden.

0,0974 g gaben 6,9 ccm N bei 17° und 750 mm.

| Berechnet für $C_{11}H_{21}N$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 8,4 | 8,3 % . |

Das **Methylcamphidin** ist im Gegensatz zu der bei 186° schmelzenden Stammsubstanz ein farbloses Öl, das wie diese campherähnlich riecht, doch ist der Geruch beider Basen etwas verschieden. In Wasser ist das Methylcamphidin wenig löslich, erteilt ihm aber stark alkalische Reaktion. Mit Sublimat und Platinchlorwasserstoffsäure gibt es ähnliche Niederschläge wie das Camphidin. Sein **Pikrat** krystallisiert aus heißem Wasser in kurzen feinen Nädelchen vom Schmp. 234°, während das Pikrat der Stammbase bei 240—241° schmilzt und in längeren, haarfeinen Nadeln krystallisiert. Beide Schmelzpunkte sind übrigens nicht ganz scharf; ein Gemisch der beiden Pikrate schmolz zwischen 225° und 230°.

### Beobachtungsmaterial.

Die an den vorstehend aufgezählten Substanzen ausgeführten Bestimmungen sind in der Tabelle I zusammengestellt; nur von den Beobachtungsreihen, die lediglich zur Kontrolle dienten und mit den ursprünglichen im wesentlichen übereinstimmten, sind die meisten fortgelassen worden. Beobachtungen anderer Forscher und die aus ihnen berechneten Zahlen sind durch *kursiven* Druck gekennzeichnet.

Tabelle I.

| Nr. | Name | Formel | Mol.-Gew. | t | $d_4^t$ | $n_\alpha^t$ | $n_\beta^t$ | $n_\gamma^t$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Tropan | $C_8H_{15}N^{III}$ | 125,13 | 10,5° | 0,9386 | 1,47950 | 1,48 | 1,4 |
| | | | | 21,6° | 0,9307 | 1,47427 | 1,47 | 1,4 |
| 2 | Tropidin | $C_8H_{13}N^{III}{}_{=}$ | 123,11 | 18,4° | 0,9535 | 1,48752 | 1,49 | 1,5 |
| | | | | 10,5° | 0,9609 | 1,49199 | 1,49 | 1,5 |
| 3 | Tropin | $C_8H_{15}O'N^{III}$ | 141,13 | 99,8° | 1,0161 | 1,47917 | 1,48 | 1,4 |
| | | | | *76°* | *1,0392* | *1,48686* | – | – |
| 4 | Acetyltropein | $C_{10}H_{17}O<O''N^{III}$ | 183,15 | 15,4° | 1,0627 | 1,47456 | 1,47 | – |
| 5 | Propionyltropein | $C_{11}H_{19}O<O''N^{III}$ | 197,16 | 19,6° | 1,0399 | 1,47208 | 1,47 | 1,48 |
| 6 | Tropinon | $C_8H_{13}O''N^{III}$ | 139,11 | 99,6° | 0,9872 | 1,45975 | 1,46 | – |
| 7 | Tropan-2-carbonsäure-äthylester (Hydroekgonidinäthylester) | $C_{11}H_{19}O<O''N^{III}$ | 197,16 | 20,5° | 1,0408 | 1,47272 | 1,47 | 1,48 |
| | | | | 15,0° | 1,0468 | 1,47583 | 1,47 | 1,48 |
| 8 | l-Ekgoninmethylester | $C_{10}H_{17}O'O<O''N^{III}$ | 199,15 | 20,5° | 1,1468 | 1,48474 | 1,48 | – |
| 9 | Tropidin-2-carbonsäure-äthylester (Anhydroekgoninäthylester) | $C_{11}H_{17}O<O''N^{III}$ | 195,15 | 21,3° | 1,0625 | 1,49173 | 1,49 | – |
| | | | | 11,7° | 1,0721 | 1,49615 | 1,49 | 1,51 |
| 10 | Tropinon-2-carbonsäure-äthylester | $C_{11}H_{17}O<O''_2N^{III}$ | 211,15 | 20,8° | 1,1207 | 1,49225 | 1,49 | – |
| | | | | 18,7° | 1,1228 | 1,49312 | 1,49 | – |
| 11 | Tropacocain | $C_{15}H_{19}O<O''N^{III}{}_{=}$ | 245,16 | 100,1° | 1,0426 | 1,50440 | 1,50 | 1,52 |
| 12 | d-$\psi$-Cocain | $C_{17}H_{21}O'_2O''_2N^{III}{}_{=}$ | 303,18 | 99,6° | 1,1020 | 1,49862 | 1,50 | 1,51 |
| 13 | (d + l)-$\psi$-Cocain | $C_{17}H_{21}O'_2O''_2N^{III}{}_{=}$ | 303,18 | 99,5° | 1,1026 | 1,49867 | 1,50 | 1,51 |
| 14 | Pseudopelletierin | $C_9H_{15}O''N^{III}$ | 153,13 | 99,5° | 1,0014 | 1,47351 | 1,47 | 1,48 |
| 15 | 1,2,5-Trimethyl-pyrrolidin | $C_7H_{15}N^{III}$ | 113,13 | *9,2°* | *0,8149* | *1,43345* | – | – |
| 16 | N-Methyl-pyrrolidin-diessigsäurediäthylester | $C_{13}H_{23}O'_2O''_2N^{III}$ | 257,26 | 15,4° | 1,0490 | 1,45872 | 1,46 | 1,47 |
| | | | | 15,5° | 1,0472 | 1,45723 | 1,45 | 1,47 |
| 17 | N-Methylpiperidin | $C_6H_{13}N^{III}$ | 99,11 | *21,6°* | *0,8184* | *1,43516* | *1,43* | *1,44* |
| | | | | *12,2°* | *0,8230* | *1,43928* | – | – |
| 18 | sym. Copellidin | $C_8H_{17}N^{II}$ | 127,15 | 19,0° | 0,8315 | 1,44113 | 1,44 | 1,45 |
| 19 | N-Methyl-sym.-copellidin | $C_9H_{19}N^{III}$ | 141,16 | 19,7° | 0,8231 | 1,44063 | 1,44 | 1,45 |
| 20 | Tetrahydrochinolin | $C_9H_{11}N^{II}{}_{=}$ | 133,10 | *23,9°* | *1,0546* | *1,58675* | *1,59* | *1,62* |
| 21 | N-Methyl-tetrahydrochinolin | $C_{10}H_{11}N^{III}{}_{=}$ | 147,12 | 17,3° | 1,0236 | 1,57620 | 1,58 | – |
| | | | | *23,1°* | *1,0191* | *1,57354* | *1,58* | *1,61* |
| 22 | Tetrahydroisochinolin | $C_9H_{11}N^{II}{}_{=}$ | 133,10 | *23,1°* | *1,0642* | *1,57418* | *1,57* | *1,60* |
| 23 | Bornyläthyläther | $C_{12}H_{22}O<$ | 182,18 | *24,7°* | *0,8969* | *1,45329* | *1,45* | *1,46* |
| | | | | *26,6°* | *0,8967* | *1,45232* | *1,45* | *1,46* |
| 24 | Bornylacetat | $C_{12}H_{20}O<O''$ | 196,16 | 22,6° | 0,9833 | 1,45998 | 1,46 | 1,47 |
| 25 | Isobornylacetat | $C_{12}H_{20}O<O''$ | 196,16 | 23,4° | 0,9807 | 1,45978 | 1,46 | 1,47 |
| 26 | Bornylisovalerianat | $C_{15}H_{26}O<O''$ | 238,21 | 22,2° | 0,9487 | 1,45779 | 1,46 | 1,47 |
| 27 | N-Methylcamphidin | $C_{11}H_{21}N^{III}$ | 167,18 | 19,0° | 0,9011 | 1,47378 | 1,47 | 1,48 |
| | | | | 20,8° | 0,8998 | 1,47311 | 1,47 | 1,48 |

[1]) Eykman, Ber. 25, 3073 (1892). [2]) Eykman, a. a. O., S. 3071. [3]) Brühl

[5]) Brühl, Z. f. phys. Chem. 22, 390f. (1897).

| | $n_\gamma^t$ | $M_\alpha$ Ber. | $M_\alpha$ Gef. | $M_D$ Ber | $M_D$ Gef. | $M_\beta - M_\alpha$ Ber. | $M_\beta - M_\alpha$ Gef. | $M_\gamma - M_\alpha$ Ber. | $M_\gamma - M_\alpha$ Gef. | $EM_\alpha$ | $EM_D$ | $EM_\beta - EM_\alpha$ | $EM_\gamma - EM_\alpha$ | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1,49394 | 38,50 | 37,84 | 38,68 | 38.00 | 0,67 | 0,60 | 1,07 | 0,97 | −0,66 | −0,68 | −0,07 | −0,10 | 1 |
| | 1,48854 | | 37,80 | | 37,96 | | 0,61 | | 0,97 | −0,70 | −0,72 | −0,06 | −0,10 | |
| | 1,50417 | 38,00 | 37,17 | 38,22 | 37,35 | 0,77 | 0,67 | 1,21 | 1,07 | −0,83 | −0,87 | −0,10 | −0,14 | 2 |
| | 1,50898 | | 37,17 | | 37,35 | | 0 68 | | 1,08 | −0,83 | −0,87 | −0 09 | −0,13 | |
| | 1,49269 | 40,02 | 39,10 | 40,21 | 39,54 | 0,68 | 0,59 | 1,09 | 0,94 | −0,62 | −0,67 | −0,09 | −0,15 | 3 |
| | — | | *39,05* | | — | | *0,60* | | — | *−0,97* | — | *−0,08* | — [1] | |
| | — | 49,34 | 48,48 | 49,59 | 48.69 | 0,84 | 0,76 | 1,34 | — | −0,86 | −0,90 | −0 08 | — | 4 |
| | 1,48591 | 53,93 | 53,10 | 54,19 | 53,32 | 0,91 | 0,83 | 1,45 | 1,33 | −0,83 | −0,87 | −0,08 | −0,12 | 5 |
| | — | 38,50 | 38,58 | 38,69 | 38,74 | 0,69 | 0,67 | 1,09 | — | +0,08 | +0,05 | −0,02 | — | 6 |
| | 1,48719 | 53,93 | 53,11 | 54,19 | 53,39 | 0,91 | 0,89 | 1,45 | 1,39 | −0,82 | −0,80 | −0.02 | −0,06 | 7 |
| | 1,48968 | | 53,11 | | 53,32 | | 0,82 | | 1.31 | −0,82 | −0,87 | −0,09 | −0,14 | |
| | — | 50,86 | 49,75 | 51,12 | 50,00 | 0,85 | — | 1,35 | — | −1,11 | −1,12 | — | — | 8 |
| | — | 53,43 | 53.26 | 53,72 | 53,54 | 1,00 | 1,04 | 1,60 | — | −0,17 | −0,18 | +0,04 | — | 9 |
| | 1,51462 | | 53,19 | | 53,48 | | 1,04 | | 1,67 | −0,24 | −0,24 | +0,04 | +0,07 | |
| | — | 53,94 | 54,69 | 54,20 | 54,98 | 0,92 | 1.13 | 1,47 | — | +0.75 | +0,78 | +0,21 | — | 10 |
| | — | | 54,67 | | 54.96 | | 1,11 | | — | +0.73 | +0,76 | +0,19 | — | |
| | 1,52707 | 68,64 | 69,67 | 69.06 | 70,10 | 1,42 | 1.63 | 2 28 | 2.63 | +1,03 | +1,04 | +0,21 | +0,35 | 11 |
| | 1.51959 | 79,48 | 80,73 | 79,95 | 81,22 | 1,59 | 1,82 | 2,55 | 2.85 | +1,25 | +1,27 | +0,23 | +0,30 | 12 |
| | 1,51996 | 79,48 | 80,69 | 79,95 | 81.16 | 1,59 | 1,81 | 2,55 | 2,90 | +1,21 | +1,21 | +0,22 | +0,35 | 13 |
| | 1,48861 | 43,10 | 42,94 | 43,31 | 43 13 | 0,73 | 0.73 | 1.21 | 1.17 | −0.16 | −0,18 | −0,03 | −0,04 | 14 |
| | — | 36,08 | *36,11* | 36,27 | — | 0,65 | *0,64* | 1,01 | — | *+0,03* | — | *−0,01* | — [2] | 15 |
| | 1,47305 | 66,96 | 67,01 | 67,28 | 67,31 | 1,12 | 1,12 | 1,78 | 1,79 | +0.05 | +0,03 | ±0,00 | +0,01 | 16 |
| | 1,47148 | | 66,94 | | 67,25 | | 1,11 | | 1,79 | −0,02 | −0,03 | −0,01 | +0,01 | |
| | *1,44951* | 31,49 | *31,61* | 31,65 | *31,78* | 0,58 | — | 0,90 | *0 91* | *+0,12* | *+0,13* | — | *+0,01* [3] | 17 |
| | — | | *31,69* | | — | | *0,58* | | — | *+0,20* | — | *±0,00* | — [2] | |
| | 1,45524 | 40,35 | 40,39 | 40.54 | 40,58 | 0.67 | 0.69 | 1.06 | 1,12 | +0,04 | +0,04 | +0,02 | +0,06 | 18 |
| | 1,45471 | 45,28 | 45,28 | 45,50 | 45,47 | 0.79 | 0,80 | 1,24 | 1,26 | −0,03 | −0,03 | +0,01 | +0,02 | 19 |
| | *1,62721* | 41,26 | *42,40* | 41,56 | *42.79* | 0 97 | *1,41* | 1 55 | *2,35* | *+1,14* | *+1,23* | *+0,44* | *+0,80* [4] | 20 |
| | — | 46,19 | 47.58 | 46,52 | 48,01 | 1,09 | 1,63 | 1,73 | — | +1,39 | +1,49 | +0,54 | — | 21 |
| | *1,61213* | | *47,61* | | *48,06* | | *1,64* | | *2.58* | *+1,42* | *+1.54* | *+0,55* | *+0,85* [5] | |
| | *1,60681* | 41.26 | *41,28* | 41,56 | *41,61* | 0,97 | — | 1,55 | *1.90* | *+0,02* | *+0,05* | — | *+0,35* [4] | 22 |
| | *1,46591* | 54,63 | *54,93* | 54,86 | *55,17* | 0,81 | *0 84* | 1,33 | *1,32* | *+0,30* | *+0,31* | *+0,03* | *−0,01* | 23 |
| | *1,46488* | | *54,85* | | *55 09* | | *0,82* | | *1.31* | *+0,22* | *+0,23* | *+0,01* | *−0,02* | |
| | 1,47319 | 54.63 | 54,64 | 54,87 | 54,87 | 0,82 | 0 84 | 1,35 | 1.34 | +0,01 | ±0,00 | +0,02 | −0,01 | 24 |
| | 1,47275 | 54,63 | 54,76 | 54,87 | 54,98 | 0 82 | 0.84 | 1,35 | 1.33 | +0.13 | +0,11 | +0,02 | −0,02 | 25 |
| | 1,47068 | 68,43 | 68,49 | 68,72 | 68,77 | 1,04 | 1,04 | 1,69 | 1,65 | +0,06 | +0,05 | ±0,00 | −0,04 | 26 |
| | 1,48869 | 52,29 | 52,12 | 52,54 | 52,35 | 0,89 | 0,87 | 1,41 | 1,40 | −0,17 | −0,19 | −0,02 | −0,01 | 27 |
| | 1,48767 | — | 52,13 | — | 52,36 | — | 0,87 | — | 1,37 | −0,16 | −0,18 | −0,02 | −0,04 | |

[1]) Brühl, Z. f. phys. Chem. **16**, 216f. (1895). [4]) Brühl, a. a. O., S. 218f.

### Ergebnisse.

Die unten folgende Tabelle II enthält die aus den Beobachtungsdaten abgeleiteten charakteristischen $E\Sigma$-Werte, die für das spektrochemische Verhalten der Verbindungen maßgebend sind.

Da verschiedene Verbindungen bei hoher Temperatur untersucht werden mußten, und die Molrefraktionen mit der Temperatur etwas wachsen, sind in der letzten Spalte die auf 20° umgerechneten spezifischen Exaltationen und Depressionen aufgeführt. Sie sind für Vergleichszwecke zu benutzen; ihre Unsicherheit beträgt etwa eine halbe Einheit der ersten Dezimale. Die Moldispersionen nehmen zwar auch mit der Temperatur zu, jedoch verhältnismäßig so wenig, daß für sie eine Umrechnung nicht erforderlich war.

Werte für $d_4^{20}$ und $n_D^{20}$ sind nur dort angegeben worden, wo sie aus Beobachtungen bei naheliegenden Temperaturen mit genügender Sicherheit berechnet werden konnten.

Tabelle II.

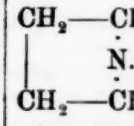
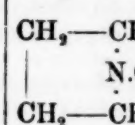
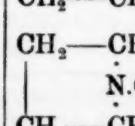
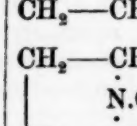
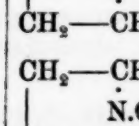
| Nr. | Formel | t | $E\Sigma_\alpha$ | $E\Sigma_D$ | $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ | $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 |  | 10,5° | −0,53 | −0,54 | −10% | − 9% | 0,931 | 1,478 |
| | | 21,6° | −0,56 | −0,58 | − 9% | − 9% | 0,932 | 1,477 |
| 2 |  | 18,4° | −0,67 | −0,70 | −13% | −12% | 0,952 | 1,490 |
| | | 10,5° | −0,67 | −0,70 | −12% | −11% | 0,953 | 1,491 |
| 3 |  | 99,8° | −0,44 | −0,47 | −13% | −14% | — | — |
| | | *76°* | *−0,69* | — | *−12%* | — | — | — |
| 4 |  | 15,4° | −0,47 | −0,49 | −10% | — | 1,058 | 1,475 |
| 5 |  | 19,6° | −0,42 | −0,44 | − 9% | − 8% | 1,040 | 1,474 |

**Tabelle II (Fortsetzung).**

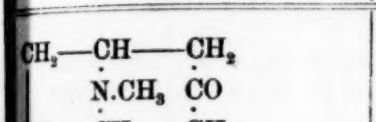
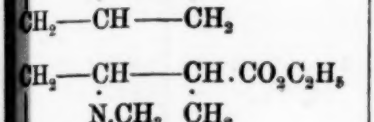
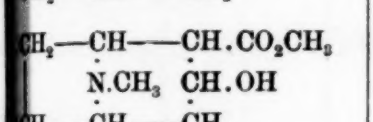
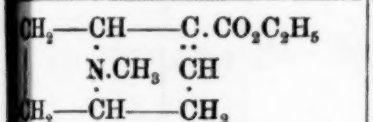
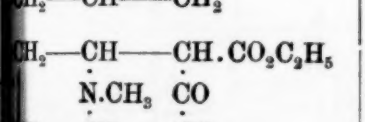
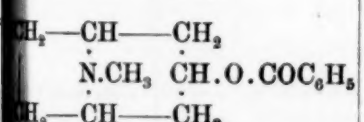
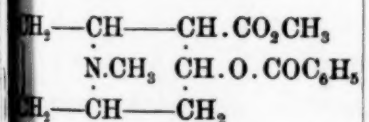
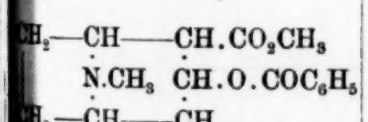
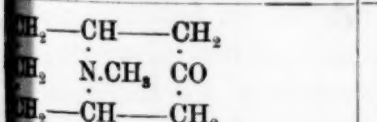
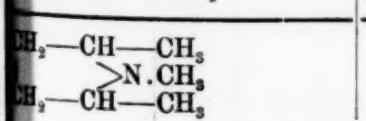
| Formel | t | $E\Sigma_\alpha$ | $E\Sigma_D$ | $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ | $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | $E\Sigma_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  | 99,6° | +0,06 | +0,04 | − 3% | — | — | — | −0,25 |
|  | 20,5° | −0,42 | −0,41 | − 2% | − 4% | 1,041 | 1,476 | −0,4 |
| | 15,0° | −0,42 | −0,44 | −10% | −10% | 1,042 | 1,476 | |
|  | 20,5° | −0,56 | −0,56 | — | — | 1,147 | 1,488 | −0,55 |
|  | 21,3° | −0,09 | −0,09 | + 4% | — | 1,064 | 1,495 | −0,1 |
| | 11,7° | −0,12 | −0,12 | + 4% | + 4% | 1,064 | 1,496 | |
|  | 20,8° | +0,36 | +0,37 | +23% | — | 1,122 | 1,496 | +0,35 |
| | 18,7° | +0,35 | +0,36 | +21% | — | 1,122 | 1,496 | |
|  | 100,1° | +0,42 | +0,42 | +15% | +15% | — | — | +0,1 |
|  | 99,6° | +0,41 | +0,42 | +14% | +12% | — | — | +0,1 |
|  | 99,5° | +0,40 | +0,40 | +14% | +14% | — | — | +0,1 |
|  | 99,5° | −0,10 | −0,12 | − 4% | − 3% | — | — | −0,4 |
|  | 9,2° | +0,03 | — | − 2% | — | — | — | +0,0 |

Tabelle II (Fortsetzung).

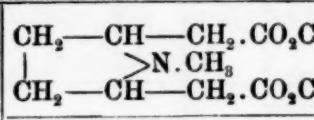
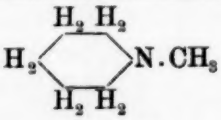
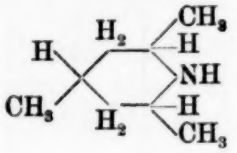
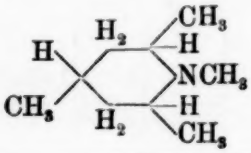
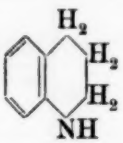
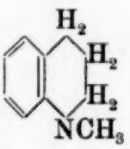
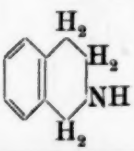
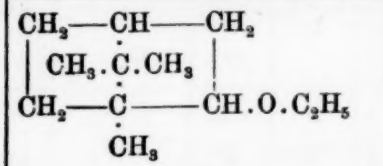
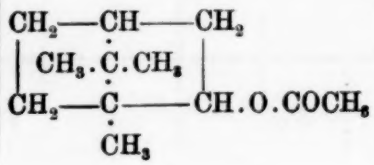
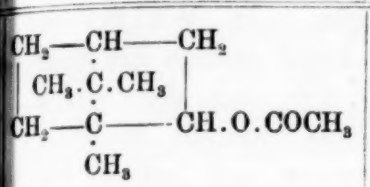
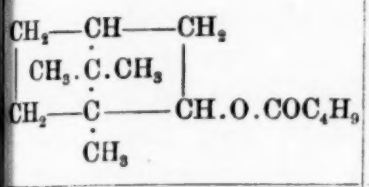
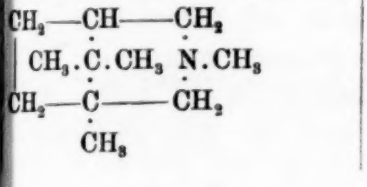
| Nr. | Formel | t | $E\Sigma_\alpha$ | $E\Sigma_D$ | $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ | $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | E |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 |  | 15,4°<br>15,5° | +0,02<br>−0,01 | +0,02<br>−0,01 | ± 0%<br>− 1% | + 0%<br>+ 1% | 1,045<br>1,044 | 1,459<br>1,458 | |
| 17 |  | *21,6°*<br>*12,2°* | *+0,12*<br>*+0,20* | *+0,13*<br>— | —<br>± 0% | *+ 1%*<br>— | *0,820*<br>*0,817* | *1,450*<br>— | |
| 18 |  | 19,0° | +0,03 | +0,03 | + 3% | + 6% | 0,831 | 1,443 | |
| 19 |  | 19,7° | −0,02 | −0,02 | + 1% | + 2% | 0,823 | 1,443 | |
| 20 |  | *23,9°* | *+0,86* | *+0,92* | *+45%* | *+52%* | *1,058* | *1,595* | |
| 21 |  | *17,3°*<br>*23,1°* | *+0,94*<br>*+0,96* | *+1,01*<br>*+1,05* | *+50%*<br>*+50%* | —<br>*+49%* | *1,021*<br>*1,022* | *1,582*<br>*1,582* | |
| 22 |  | *23,1°* | *+0,02* | *+0,04* | — | *+23%* | *1,067* | *1,581* | |
| 23 |  | 24,7°<br>26,6° | +0,16<br>+0,12 | +0,17<br>+0,13 | + 4%<br>+ 1% | − 1%<br>− 2% | 0,901<br>0,902 | 1,458<br>1,458 | |
| 24 |  | 22,6° | +0,01 | ±0,00 | + 2% | − 1% | 0,986 | 1,463 | |

Tabelle II (Fortsetzung).

| Formel | t | $E\Sigma_\alpha$ | $E\Sigma_D$ | $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ | $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | $E\Sigma_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  | 23,4° | +0,07 | +0,06 | + 2% | − 1% | 0,984 | 1,463 | +0,05 |
|  | 22,2° | +0,03 | +0,02 | ± 0% | − 2% | 0,951 | 1,471 | +0,0 |
|  | 19,0° | −0,10 | −0,11 | − 2% | − 1% | 0,900 | 1,476 | −0,1 |
| | 20,8° | −0,10 | −0,11 | − 2% | − 3% | 0,900 | 1,476 | −0,1 |

Bei den ersten 8 in der Tabelle verzeichneten Substanzen ist ohne weiteres erkennbar, daß ihr Brechungs- und Zerstreuungsvermögen hinter der Norm zurückbleiben, denn alle diese Verbindungen weisen Depressionen der spezifischen Refraktion und Dispersion auf, die sich meist mit geringen Schwankungen um die Mittelwerte $E\Sigma_{Refr.} = -0{,}5$ und $E\Sigma_{Disp.} = -9\%$ gruppieren. Nur das Tropidin (Nr. 2), Tropin (Nr. 3) und Tropinon (Nr. 6) weichen hiervon nach unten und nach oben etwas ab. Daß gerade das Tropin stärkere Depressionen besitzt, ist nicht auffällig, da man auch in anderen Körperklassen, z. B. bei den Cyclohexanderivaten, beobachtet hat, daß Carbinole vielfach niedrigere $E\Sigma$-Werte haben als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe und Ketone.[1]) Beim Tropinon ist zunächst zu berücksichtigen, daß der Körper bei rund 100° untersucht wurde, von den Werten für $E\Sigma_\alpha$ und $E\Sigma_D$ daher ungefähr 0,3 abzuziehen ist, um vergleichbare Zahlen zu erhalten. Die dann noch verbleibenden kleinen Abweichungen

[1]) Vgl. z. B. Auwers, Ann. Chem. **410**, 315, 316, 318 (1915).

vom Mittel mögen auf Rechnung der besonderen Natur dieses Ketons zu setzen sein.

Dagegen könnte es scheinen, als ob in den Verbindungen Nr. 9—13 Tropanderivate ohne die für die ersten 8 Substanzen charakteristischen Depressionen vorlägen. In Wirklichkeit sind jedoch hier die Depressionen nur durch andere Einflüsse verdeckt. Das Tropacocain (Nr. 11) und die beiden $\psi$-Cocaine (Nr. 12 und 13) enthalten nämlich in ihrer Benzoylgruppe ein konjugiertes System und sollten als Benzoesäureester bei der hohen Untersuchungstemperatur eine Exaltation der spezifischen Refraktion von etwa + 0,8 aufweisen, da der Normalwert für dergleichen Ester bei Zimmertemperatur etwa $E\Sigma_{Refr.} = + 0{,}5$ beträgt[1]) und hierzu ein Zuschlag von etwa + 0,3 kommt. Der Dispersionsüberschuß sollte 25—30 % betragen. Vergleicht man mit diesen Werten die Ergebnisse der Beobachtungen, so erkennt man, daß die $E\Sigma$-Werte dieser 3 Verbindungen tatsächlich in ganz der gleichen Weise herabgedrückt sind, wie die der einfacher gebauten Abkömmlinge des Tropans.

Über den Anhydroekgoninester (Nr. 9) wurde schon eingangs gesprochen. Als Ester mit einer doppelt gestörten Konjugation

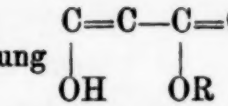
$$\begin{array}{c} -CH{=}C-C{=}O \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\;\; R \quad OR \end{array}$$

kämen ihm ungefähr Exaltationen von + 0,4 für die spezifische Refraktion und + 16 % für die spezifische Dispersion zu, während sich − 0,09 und + 4 % ergeben haben. Der charakteristische Einfluß des Tropanskeletts liegt also wiederum klar zutage. Umgekehrt beweist auf Grund des jetzt vorliegenden Materials das spektrochemische Verhalten des Esters, daß sich die Doppelbindung im Anhydroekgonin in $\alpha$-Stellung zum Carboxyl befindet; ein Schluß, der durch den Vergleich mit dem zweifach hydrierten Ester (Nr. 7) in erwünschter Weise bestätigt wird.

Daß der Tropinoncarbonsäureester (Nr. 10) statt Depressionen leichte Exaltationen aufweist, ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß diese Verbindung als $\beta$-Ketonsäureester mehr oder weniger weitgehend enolisiert sein wird, und die

---

[1]) Vgl. Auwers und Eisenlohr, Dies. Journ. [2] 84, 29 (1911).

Atomgruppierung  die spektrochemischen Exaltationen sehr stark steigert.[1][2])

Von besonderer Bedeutung ist, daß sich das Pseudopelletierin (Nr. 14) trotz des etwas abweichenden Baues seines Ringsystems in seinem spektrochemischen Verhalten eng an die Tropanderivate anschließt.

Dagegen sind, wie die Beobachtungen an den Substanzen Nr. 15—19 beweisen, monocyclische Pyrrolidine und Piperidine spektrochemisch völlig normal; auch wenn sie am Stickstoff methyliert und in beiden ortho-Stellungen zum Stickstoff substituiert sind, in ihrer Struktur also bis auf den fehlenden zweiten Ring den Gliedern der Tropanreihe ähneln.

Ebensowenig sind anscheinend beim Chinolin und Isochinolin und deren Abkömmlingen (Nr. 20—22) Anomalien zu erwarten, die mit denen der Tropanderivate zu vergleichen wären, wenn sie auch im einzelnen ihre Besonderheiten bieten. Es lag daher zunächst kein Anlaß vor, diese Körper spektrochemisch näher zu untersuchen, doch soll dies unter einem anderen Gesichtspunkt später geschehen.

---

[1]) Auwers, Ber. 44, 3514 (1911).

[2]) Berechnet man aus den für den Ester gefundenen Daten und dem $E\Sigma_D$-Wert der Enolform des Acetessigesters (+1,08) unter Annahme einer Depression der Tropanderivate von −0,5, −0,6 oder −0,7 den vermutlichen Enolgehalt des Tropinoncarbonsäureesters, so findet man 55—68% Enol. Dagegen ergaben sich aus Titrationen des Esters mit Brom noch höhere Werte (70—89%), und beim Chlorhydrat des Esters zeigte die Bromtitration sogar 92—94% Enol an. Dieser Widerspruch kann dadurch bedingt sein, daß in diesem Falle die Grundlage der spektrochemischen Rechnung sehr unsicher ist. Auch ist es denkbar, daß die von Willstätter, Ann. Chem. 422, 17 (1921), angenommene Absättigung zwischen der Enolgruppe und dem Stickstoff die sonst zu erwartende spektrochemische Wirkung des Hydroxyls am konjugierten System abschwächt, und aus diesem Grunde die Berechnung des Enolgehaltes einen zu niedrigen Wert ergibt. Andererseits könnte aber durch diese Eigentümlichkeit der Struktur auch der Verlauf der Bromtitration beeinflusst, und dadurch eine zu starke Enolisierung des Körpers vorgetäuscht werden. Auf jeden Fall ist aber die Verbindung weit stärker enolisiert als der Acetessigester und dessen Alkylderivate.

Die letzten Körper der Tabelle (Nr. 23—27) schließlich zeigen, daß Ringsysteme, wie sie im Tropan und Granatanin vorliegen, allein nicht die Ursache der spektrochemischen Eigentümlichkeit ihrer Angehörigen sind, denn die Äther und Ester des Borneols, sowie das Methylcamphidin verhalten sich spektrochemisch normal. Allerdings liegen die $E\Sigma$-Werte dieser letzten Verbindung ein wenig unter Null, aber diese geringen Abweichungen lassen sich nicht mit den ausgeprägten Depressionen der Tropanderivate vergleichen und beruhen vermutlich darauf, daß im Molekül dieser Base gleichzeitig ein *gem.* Dimethyl und eine Methylimidogruppe vorhanden sind, wodurch eine verhältnismäßig dichte Zusammenlagerung dreier Methyle hervorgerufen wird. Daß aber Anhäufung von Alkylen auf engem Raum unter Umständen sogar zu recht kräftigen Depressionen führen kann, ist vielfach beobachtet worden.

Das Methylcamphidin verdient besonderes Interesse, weil es in seiner Konstitution dem Tropan nahe steht, in seinem spektrochemischen Verhalten aber trotzdem von ihm abweicht. Die Verschiebung der Methylimidogruppe im Ring bewirkt also eine Änderung des spektrochemischen Charakters. Eine genauere Untersuchung würde in rein chemischer und physiologischer Hinsicht voraussichtlich das gleiche ergeben, denn Tafel und Eckstein geben an, daß die Stammsubstanz, das Camphidin, und ebenso die beiden Camphidone campherähnliche Eigenschaften besitzen.

Das Endergebnis dieser Untersuchung besteht somit darin, daß Verbindungen, deren Moleküle einen sieben- oder achtgliederigen Ring mit einer $NCH_3$-Gruppe als Brücke enthalten, tatsächlich, wie es bereits die ersten Eykmanschen Beobachtungen vermuten ließen, durch eine gemeinsame spektrochemische Anomalie ausgezeichnet sind. An der Allgemeinheit der Erscheinung braucht, nachdem sie bei 14 Substanzen ausnahmslos nachgewiesen werden konnte, nicht mehr gezweifelt zu werden; erwünscht wäre nur, wenn gelegentlich noch weitere Glieder der Granataninreihe untersucht würden und ferner festgestellt werden könnte, ob auch die Nor-Derivate jener Verbindungen, die an Stelle der Methylimido- die Imidogruppe enthalten, ähnliche Depressionen aufweisen. Die Beträge, um welche die $E\Sigma$-Werte der Refraktion und Dispersion

bei den Tropan- und Granatanin-Derivaten herabgedrückt werden, im Mittel — 0,5 und — 9%, sind groß genug, um als Hilfsmittel bei Fragen der Strukturbestimmung dienen zu können, wenn auch Vorsicht bei seiner Anwendung geboten ist. Vom spektrochemischen Standpunkt aus ist die Tatsache sehr bemerkenswert, daß optisch normale fünf- und sechsgliederige stickstoffhaltige Ringe durch ringförmige Angliederung gesättigter oder ungesättigter Kohlenstoffketten in Gebilde mit einer typischen spektrochemischen Anomalie verwandelt werden können; ein Vorgang, für den Analogien bis jetzt nicht bekannt sind.

# Mitteilung aus der chemischen Abteilung von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.

## Über einige neue Bestandteile des Campheröls.

Von

**F. Rochussen.**

(Eingegangen am 17. August 1922.)

Unter den zahllosen ätherischen Ölen nimmt das Campheröl eine gewisse Sonderstellung ein. Gleich dem Terpentinöl ist es ein Stapelartikel ersten Ranges und findet wie jenes Verwendung zu den mannigfachsten gewerblichen Zwecken; im Gegensatz aber zum Terpentinöl ist es gekennzeichnet durch eine Mannigfaltigkeit in seiner Zusammensetzung, wie sie kein anderes ätherisches Öl aufweist und die bezüglich der Zahl der Körperklassen, denen die einzelnen Bestandteile angehören, fast an die Zusammensetzung des Steinkohlenteers heranreicht.

Als solche Bestandteile des Campheröls, das übrigens schon am Gewinnungsort, in Japan und auf Formosa, von dem größten Teil seines wichtigsten Bestandteils, des Camphers, befreit wird, sind bisher bekannt[1]):

Kohlenwasserstoffe: d,$\alpha$-Pinen, $\beta$-Pinen, Camphen, d-Fenchen, Phellandren, d-Limonen, Dipenten, Bisabolen, Cadinen;

Alkohole: $\alpha$-Terpineol, Terpinenol-1, Borneol, Citronellol, Cuminalkohol, der Alkohol des „blauen Öls“;

Aldehyd: Acetaldehyd;

Oxyd: Cineol;

Ketone: Campher, $\Delta^1$-Menthenon-3;

Phenole: Carvacrol, Eugenol;

Phenoläther: Safrol;

Säuren: Caprylsäure, Säure $C_9H_{16}O_2$.

---

[1]) Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 2. Aufl., Bd. II., S. 480.

Daß hiermit die Reihe der Bestandteile des Campheröls vollständig ist, ist nicht anzunehmen. Schon gelegentlich einer vor 20 Jahren ausgeführten Untersuchung der alkalilöslichen Bestandteile des Öls[1]) war mir in der Phenolfraktion ein das Carvacrol begleitendes, in dessen Nachlauf in geringer Menge vorkommendes Phenol begegnet, das ein nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 98—99° schmelzendes Phenylurethan lieferte. Späterhin hatten sich im Laufe der Zeit im Fabrikbetriebe der Firma Schimmel & Co. größere Mengen phenolischer wie saurer Anteile des Campheröls angesammelt, die geeignet erschienen, die Frage nach dem Vorkommen weiterer Bestandteile zu beantworten.

Die Phenolanteile hatten die Konstanten: $d_{15°}$ 1,0067, $n_{D_{15°}}$ 1,52674 ($n_{D_{20°}}$ 1,52474); löslich in $1^1/_2$ Volumen 70prozent. Alkohols. Im Ladenburgschen Kölbchen destilliert, gingen 90% der Phenole zwischen 233,6° und 234,5° u. gew. Druck über. Die Konstanten für spez. Gew. und Brechung lagen zwischen denen des Eugenols ($d_{15°}$ etwa 1,072, $n_{D_{20°}}$ etwa 1,541) und denen des Carvacrols (0,983 und 1,523). Letzteres verriet sich durch den Geruch der Phenolanteile als wahrscheinlich zugegen. Eugenol konnte dagegen seines hohen Siedepunktes wegen (252°) nur in ganz geringen Mengen zugegen sein. Daß aber ein ähnliches Phenol der Guajacolreihe zugegen sein mußte, dafür sprach das hohe spez. Gew. der Phenolanteile.

In der Literatur finden sich folgende Zahlenwerte für diese Konstante:

Guajacol: $d_{0°}$ (fl.) 1,1534, $d_{15°}$ 1,1395—1,143;

Kreosol (1-Methyl-3-Methoxy-4-Oxy-Benzol): $d_{0°}$ 1,1112, $d_{15°}$ 1,0956;

1-Äthylguajacol-3,4: $d_{0°}$ 1,0959.

Zur Abtrennung der Phenole vom Guajacoltypus von den Monophenolen (Kresol, Carvacrol u. a.) wurde folgendes, den bekannten Trennungsverfahren[2]) nachgebildetes Anreicherungsverfahren mittels Kalk eingeschlagen. Die Kalksalze der Mono-

---

[1]) Ber. von Schimmel & Co. Oktober 1902, 21.

[2]) Vgl. Riehm, D.R.P. 53307 (Baryt); Chem. Fabr. von Heyden, D.R.P. 56003 (Baryt); Kumpf, D.R.P. 87971 (Magnesia); Béhal u. Choay, Bull. soc. chim. [3] 11, 698 (1894) (Strontian).

phenole sind größtenteils wasserlöslich, die der Guajacolhomologen schwer löslich. Ein Kilogramm des Phenolgemisches wurde in einer mit Rührwerk versehenen Kupferblase bei 80° in 15 kg 3 prozent. Natronlauge gelöst und dazu unter Rühren eine heiße Lösung von 0,75 kg $CaCl_2$ in 7 Liter Wasser gegeben. Die Kalkverbindung der Guajacolhomologen wurde nach halbstündiger Einwirkung abfiltriert, abgepreßt, gewaschen (die löslichen Kalksalze fanden vorerst keine Berücksichtigung) und mit Wasserdampf ausgeblasen, wobei 77 g Phenole mit einem spez. Gew. unter 1 übergingen. Sodann wurden die schwer löslichen Kalkphenolate mit HCl im Dampfstrom zerlegt, wobei 164 g Phenole übergingen, die nach dem Siedepunkt (92 bis 94°/5 mm) einheitlich zu sein schienen, deren Dichte ($d_{15°}$ 1,0480) und Brechung ($n_{D_{15°}}$ 1,53344) aber noch auf ein Gemisch hindeuteten. Selbst bei sorgfältiger Fraktionierung in einer gut wirkenden Kolonne zeigte das Phenol ein völlig einheitliches Sieden: 94–95°/5 mm; $d_{15°}$ 1,0473, $n_{D_{15°}}$ 1,53340. Zur weiteren Reinigung wurde aus dem Phenol nach Schotten-Baumann das Benzoat dargestellt, das nach dem Aufstreichen auf Ton und zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 59° schmolz und bei der Verbrennung folgende Zahlen gab:

0,1640 g gaben 0,4058 g $CO_2$ und 0,0950 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 75,00 | 74,97 % |
| H | 6,25 | 6,44 „ . |

Esterzahl: 1,64 g verbrauchten nach 7 Stunden Verseifung 12,5 ccm halbnormaler alkoholischer Kalilauge; 1,64 g nach 9 Stunden Verseifung 12,6 ccm Kalilauge.[1])

| Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| E.-Z. | 218,7 | 213,5 | 215,1 . |

Hiernach kommt dem Phenol die Bruttoformel $C_9H_{12}O_2$ zu, und es liegt die Annahme nahe, daß nach Analogie der anderen natürlich vorkommenden Phenole dieser Klasse es sich um das Äthylguajacol $C_6H_3(C_2H_5)$-1$(OCH_3)$-3$(OH)$-4 handelt, oder (weniger wahrscheinlich) um ein Dimethylguajacol. Ersteres ist von Béhal und Choay (a. a. O.) in den Phenolen des Eichen-

[1]) Der Ester ist sehr schwer verseifbar; nach zweistündiger Verseifung war die E. Z. 187,7, nach dreistündiger: 206,5.

und Buchenteerkreosots, sowie von Ström[1]) im norwegischen und von Nencki und Sieber[2]) im russischen Nadelholzteerkreosot aufgefunden worden. Zur Isolierung des Phenols wurde das Benzoat vom Schmp. 59° durch mehrtägiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift und nach dem Abdunsten des Alkohols durch Einleiten von $CO_2$ das Phenol gefällt. Es zeigte den Siedep. 95—96°/5 mm und die Konstanten $d_{15°}$ 1,0757, $n_{D_{15°}}$ 1,53446. Der Geruch des Phenols ist mild und erinnert gleichzeitig an Guajacol und Eugenol. Das nach Weehuizen[3]) dargestellte Phenylurethan schmolz bei 107°. Mit dem obenerwähnten Phenylurethan des früher aus Carvacrolnachläufen isolierten Phenols (Schmp. 98—99°) gemischt schmolz das Phenylurethan zwischen 78 und 85°.

Zur Ermittlung der Struktur des Phenols $C_9H_{12}O_2$ wurde dieses nach dem Vorgang von Nencki und Sieber sowie von Ström im Nickeltiegel mit Kali geschmolzen (5 g Phenol, 16 g KOH), bis die Masse feuerflüssig geworden war und beim Lüften des Deckels Feuer zu fangen drohte. Nach dem Erkalten wurde die dunkelbraune Schmelze in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde durch Filtration von wenig harzig-kohligen Massen befreit, eingedampft und der feste Rückstand zweimal aus wenig heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt war der der Protocatechusäure, 194° (unkorr.); die wäßrige Lösung der Säure färbte sich, wie bei genannter Säure, mit Eisenchlorid blaugrün und auf weiteren Zusatz von Sodalösung dunkelrot.

Dieses Ergebnis bestätigt die schon oben ausgesprochene Vermutung, daß das Phenol $C_9H_{12}O_2$ Äthylguajacol der Formel $C_6H_3(C_2H_5)$-1$(OCH_3)$-3(OH)-4 ist. Bemerkenswert ist, daß es Nencki und Sieber nicht gelungen war, mittels Benzoylchlorid und NaOH ein festes Benzoat des Phenols zu erhalten, was mir ohne jede Schwierigkeit gelang; das Benzoat ist dadurch

---

[1]) Archiv d. Pharmaz. **237**, 538 (1899).

[2]) Archiv f. exp. Pathol. u. Pharmak. **33**, 14 (1894).

[3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **37** (1918), 266; Ber. Schimmel & Co. **1919**, 140.

ausgezeichnet, daß es in prachtvollen, halb-zentimetergroßen Krystallen sich aus der Lösung in Petroläther abscheidet.

Als neuer Bestandteil des Campheröls ist demgemäß das Äthylguajacol $C_6H_3(C_2H_5)$-1$(OCH_3)$-3$(OH)$-4 nachgewiesen.

Die im Jahre 1902 (a. a. O.) von mir unternommene Untersuchung der Säuren des Campheröls hatte außer Caprylsäure, die durch ihren Schmelzpunkt, ihr Kalk- und ihr Silbersalz einwandfrei nachgewiesen wurde, das Vorliegen einer Säure $C_9H_{16}O_2$ wahrscheinlich gemacht, da die Säureanteile, die — im Gegensatz zu Caprylsäure — leicht lösliche Kalksalze lieferten, ein Silbersalz ergaben, dessen Analysenzahlen auf jene Formel stimmten. Zur näheren Untersuchung dieser Säure wurde eine neue, größere Menge phenolfreier Campherölfettsäuren mehrfach gut durchfraktioniert, und zwar teils die freien Säuren, teils (vorteilhafter) deren Äthylester. Die Säuren ließen sich hierbei ohne Schwierigkeit glatt in einen capronsäurehaltigen Vorlauf (siehe später), Caprylsäure und einen zweiten, höher siedenden Hauptanteil zerlegen vom Siedep. 116—118°/3 mm, 121°/3,5 mm bzw. 126°/4 mm. Die Bestimmung der Säurezahl dreier verschiedener, bei diesen Temperaturen siedender Muster ergab:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1,40 g | verbr. | 16,34 ccm | n/2-alkoholische | Kalilauge |
| 1,60 g | „ | 18,62 „ | „ | „ |
| 1,85 g | „ | 21,61 „ | „ | „ |

Gefundene S.-Z.: 326,8, 329,6, 327,1.

Die Konstanten der letzteren, aus dem fraktionierten Äthylester gewonnenen Säure waren: $d_{15°}$ 0,9557, $\alpha_{D_{200\,mm}}$ + 0° 51′, $n_{D_{15°}}$ 1,46231, $n_{D_{20°}}$ 1,46062.

Die Säurezahlen deuten auf eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$ mit der berechneten S.-Z. 329,4, während sich für die früher gefundene Säure $C_9H_{16}O_2$ 359,0 berechnet. Von anderen Säuren konnten in Betracht kommen: Caprinsäure mit S.-Z. 325,6, Campholensäure mit S.-Z. 333,3. Das Silbersalz der Säure gab Zahlen, die gleichfalls auf eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$ hinwiesen:

0,6269 g gaben 0,2448 g Ag.
0,6725 g „ 0,2639 g Ag.

| | Ber. f. $C_{10}H_{17}O_2Ag$: | $C_9H_{15}O_2Ag$: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| Ag | 38,99 | 41,06 | 39,05 | 39,24 %. |

Das Amid der Säure, nach Aschan[1]) über Chlorid gewonnen, zeigte nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol den Schmp. 88—90°. Verbrennung:

0,1923 g gaben 0,5019 g $CO_2$ und 0,1923 g $H_2O$.

| Ber. f. | $C_{10}H_{19}ON$: | $C_9H_{17}ON$: | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| C | 71,01 | 69,68 | 71,18 % |
| H | 11,24 | 10,97 | 11,11 „ . |

Der Äthylester der Säure, durch 8-stündiges Kochen von 20 g Säure mit 50 g Alkohol und 3 ccm $SO_4H_2$ gewonnen, siedete bei 86°/3 mm.

Esterzahl: 1,34 g verbr. 13,45 ccm n/2-KOH.

| Ber. f. | $C_{10}H_{17}O_2.C_2H_5$: | $C_9H_{15}O_2.C_2H_5$: | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| E.-Z. | 282,3 | 303,7 | 281,0 . |

Eine Säure der Formel $C_{10}H_{18}O_2$ mußte entweder aliphatisch-ungesättigt oder cyclisch-gesättigt sein. Ihr Verhalten gegen soda-alkalische Permanganatlösung in der Kälte, die sofort unter Abscheidung von $MnO_2$ entfärbt wurde, zeigte, daß sie ungesättigt war. Ein quantitativer Versuch mit 8,5 g ($= {}^1/_{20}$ Mol) Säure, in $CHCl_3$ gelöst, ergab, daß von einer Lösung von 16 g ($= {}^2/_{20}$ Mol) Brom, zu 100 ccm in $CHCl_3$ gelöst, 46 ccm = 92 % der theoretischen Menge unter Entfärbung aufgenommen wurden. Ebenso addierten 14 g Säure in $CCl_4$-Lösung 12 g Brom gegen berechnete 13,0 g, also gleichfalls 92 % der Theorie. Die entstandene dibromierte Säure ging durch Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Kalipulver auf 200° im Autoklaven (wobei der Druck auf 8,5 Atm. stieg) in eine bromfreie Säure über, die zwischen 125 und 129°/4 mm siedete, nach den Analysenzahlen aber (wohl infolge der angewandten hohen Temperatur) nicht ganz rein war:

Säurezahl: 1,58 g verbr. 18,29 ccm n/2-KOH.

| Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| S.-Z. 333,3 | 324,1 . |

Silbersalz: 0,2106 g gaben 0,0824 g Ag.
0,5585 g „ 0,2183 g Ag.

| Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2Ag$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| Ag | 39,24 | 39,16 | 39,09 % . |

[1]) Ber. 31, 2344 (1898).

Der Methylester dieser Säure, aus dem Silbersalz mit $CH_3J$ dargestellt, zeigte den bekannten fruchtigen Geruch der Fettsäureester, nicht den für $\alpha,\beta$-Acetylencarbonsäureester charakteristischen fettig-süßen Geruch (vgl. Moureu, D. R.-P. 132802, 133631, 158252). Eine bei der Abspaltung der beiden Bromatome unter den genannten Bedingungen etwa entstandene dreifache Bindung war also höchstwahrscheinlich nicht in $\alpha,\beta$-Stellung zur COOH-Gruppe getreten.

Zur Ermittlung des Ortes der Doppelbindung wurden nachstehende Versuche unternommen.

### 1. Verhalten der Säure gegen kochende wäßrige Schwefelsäure.

Wurde die Säure (29 g) nach Fittig[1]) mit dem fünffachen Gewicht einer Mischung gleicher Raumteile Schwefelsäure und Wasser (je 52 ccm) 10 Minuten gekocht, so bildete sich, neben unveränderter Säure, ein Lacton (11 g), das durch seine Unlöslichkeit in kaltem Alkalicarbonat von der Säure abgetrennt werden konnte und bei der Destillation zwischen 110 und 115°/5 mm überging. Nach der Aufspaltung mit alkoholischem Kali und wiederholtem Lactonisieren zeigte der Körper den Siedep. 102—103°/4,5 mm, also etwa 25° niedriger als die Säure $C_{10}H_{18}O_2$.

Verseifungszahl: 1,11 g verbr. 12,92 ccm n/2-KOH.

| Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| V.-Z. 329,4 | 326. |

Beim Verseifen ging das Lacton, wie aus den Analysenzahlen des Ag-Salzes der resultierenden Säure zu entnehmen war, in ein Gemenge von Oxysäure und ungesättigter Säure über:

0,2250 g gaben 0,0844 g Ag.
0,2248 g „ 0,0840 g Ag.

| Ber. f. $C_{10}H_{19}O_3Ag$: | $C_{10}H_{17}O_2Ag$: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| Ag 36,56 | 38,99 | 37,51 | 37,37 %. |

Diese Bildung eines Lactons spricht gegen die Lage der Doppelbindung in $\alpha,\beta$-Stellung zur Carboxylgruppe.

---

[1]) Ann. Chem. **283**, 51 (1894).

2. Verhalten der Säure gegen kochende Natronlauge.

Nach Fittig[1]) gehen $\beta,\gamma$-ungesättigte Säuren beim Kochen mit der zehnfachen Menge 10 prozent. Natronlauge teils in $\alpha,\beta$-ungesättige, teils in $\beta$-Oxysäuren über, teils bleiben sie unverändert. Die $\beta$-Oxysäuren sind nicht mit Wasserdampf flüchtig. Bei der Behandlung von 17 g Säure $C_{10}H_{18}O_2$ aus Campheröl nach diesen Angaben wurden quantitativ 17 g wasserdampfflüchtige Säure zurückerhalten, die bei 127 bis 132°/5 mm siedete; die Konstanten waren:

| | vor dem Kochen mit | nach Natronlauge: |
|---|---|---|
| $d_{D_{15°}}$ | 0,9614 | 0,9602 |
| $n_{D_{15°}}$ | 1,46318 | 1,46291. |

Säurezahl: 1,18 g verbr. 13,66 ccm n/2-KOH.

| Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| S.-Z. | 329,4 | 324,8. |

(Vor der NaOH-Behandlung: 326,5.)

Silbersalz: 0,2386 g gaben 0,0941 g Ag.

| Berechnet für $C_{10}H_{17}O_2Ag$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Ag | 38,99 | 39,44 %. |

Da beim Übergang einer $\beta,\gamma$-ungesättigten Säure in eine $\alpha,\beta$-ungesättigte die C=C-Doppelbindung in Konjugation mit der C=O-Gruppe der Carboxylgruppe tritt, wodurch die Molekularrefraktion eine Exaltation erfährt, so müßte, falls die Ausgangssäure eine $\beta,\gamma$-ungesättigte Säure ist, die nach der NaOH-Behandlung erhaltene flüchtige Säure infolge ihres Gehalts an $\alpha,\beta$-Säure andere optische Konstanten aufweisen.[2]) Wie aber die Gegenüberstellung der Werte für Dichte und Brechung zeigt, sind diese bei der Reaktion fast unverändert geblieben, und es dürfte somit auch die Annahme einer $\beta,\gamma$-ungesättigten Säure auszuschließen sein.

Nach dem Verhalten der Säure gegen die vorgenannten Reagenzien muß also angenommen werden, daß die Doppelbindung mindestens in $\gamma,\delta$-Stellung oder noch weiter entfernt

[1]) Ann. Chem. 283, 50 (1894).

[2]) Wie groß die Änderung des Brechungsexponenten und der Dichte bei dieser Wanderung der Doppelbindung ist, darüber finden sich in der mir zur Verfügung stehenden Literatur keinerlei Zahlenangaben.

von der COOH-Gruppe gelagert ist. Daß die Fähigkeit zur Bildung von Lactonen nicht an die Lage der Doppelbindung in $\beta,\gamma$- oder $\gamma,\delta$-Stellung geknüpft ist, ist von Fichter und Gully[1]) für die $\delta,\varepsilon$-Hexen- und die $\delta,\varepsilon$-Heptensäure, von Schukoff und Schestakoff[2]) für die Undecylensäure, ganz neuerdings von Grün und Wirth[3]) für die $\vartheta,\iota$-Decylensäure aus Butterfett nachgewiesen worden. Es wandert also die Doppelbindung selbst aus der $\iota,\varkappa$-Stellung in der Undecylensäure näher an die COOH-Gruppe, und zwar werden hierbei nach Schukoff und Schestakoff $\gamma$-Lactone gebildet. (Wie Verf. fand, geht auch die Allylessigsäure beim Kochen mit wäßriger Schwefelsäure zum Teil in Lacton über.)

Um endgültig die Lage der Doppelbindung zu ermitteln, wurde das Verfahren des oxydativen Abbaus eingeschlagen.

1. Salpetersäure ($d_{15°}$ 1,4, 76 g), die Undecylensäure an der Stelle der Doppelbindung zu Sebacinsäure aufspaltet, führte die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ (34 g) in der Wärme überwiegend in saure Anteile über; in ganz geringer Menge entstand ein neutraler, stickstofffreier, fester Anteil, der nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 166—168° schmolz. Zur Analyse war die Menge zu gering. Der Geruch des geschmolzenen Körpers erinnerte an Terpenketone. Die sauren Oxydationsprodukte wurden mit Wasserdampf destilliert; flüchtig waren nur 2 g Säure, die, nach dem Siedepunkt (110—125°/4 mm) zu urteilen, wohl unangegriffene Ausgangssäure waren. Das nichtflüchtige Oxydationsprodukt war wasserlöslich und hinterblieb beim Eindampfen der wäßrigen Lösung als gelber Sirup (19 g), der keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Ein Versuch zur Trennung eines Teils des Säuregemisches in Glutar- bzw. Bernsteinsäure mittels heißer klarer Barytlösung gab keine Fällung von Ba-Salz, also war Bernsteinsäure nicht anwesend. Ein anderer Teil des Säuregemisches wurde mit KOH neutralisiert und mit Dimethylsulfat verestert. Die neutralen Anteile (4 g) ergaben beim Fraktionieren einen Teil vom Siedep. 80 bis 90°/5 mm, der bei der Verseifung die Esterzahl 581 ergab

---

[1]) Ber. **30**, 2052 (1897).
[2]) Chem. Zentralbl. **1908**, II, 1415.
[3]) Z. f. angew. Chem. **35**, 313 (1922).

(1,34 g verbr. 0,14 ccm n/2-KOH zur Säurezahl und 27,80 ccm n/2-KOH zur Esterzahl; S.-Z. 2,9) und damit auf den Dimethylester einer Pimelinsäure (E.-Z. 596) hinwies. Hiernach wäre die Doppelbindung der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ in solcher Entfernung von der COOH-Gruppe, daß bei der Spaltung eine Säure mit 7 C-Atomen entsteht.

2. Bichromatmischung. Genauen Aufschluß über die Lage der Doppelbindung gab die Behandlung der Säure mit diesem Oxydationsmittel. 34 g der Säure wurden mit 70 g $Na_2Cr_2O_7$ (ber. f. 4 At. Sauerstoff), 105 g $SO_4H_2$ und 600 g Wasser 4 Stunden auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler gekocht. Hierbei trat ein deutlicher Geruch nach niedrigen aliphatischen Ketonen (Aceton oder Methyläthylketon) auf. Die gelbstichige grüne Oxydationslauge wurde mit Wasserdampf ausgeblasen, bis kein Öl mehr überging. Das wäßrige Destillat (10 Liter) wurde mit Soda alkalisch gemacht, ausgesalzen und zweimal ausgeäthert, wobei etwa 1 g eines minzigketonig riechenden Öls, nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung etwa 5 g hellgelber flüchtiger Säure erhalten wurden. Aus letzterer schieden sich in der Winterkälte Krystallnadeln in geringer Menge aus, von denen der flüssige Anteil abgegossen wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz die feste Säure bei 177—179°. Das Na-Salz der Säure gab mit $BaCl_2$-Lösung starke, mit $CaCl_2$-Lösung geringe Fällung. Die Säurezahl 397 (0,1128 g Sbst.: 8,00 ccm n/10-KOH) und der Ag-Gehalt des Silbersalzes 59,4% (0,1214 g Sbst.: 0,0721 g Ag) deuteten auf eine Lactonsäure, die mit Alkali teilweise zur Oxydicarbonsäure aufgespalten wird. (Das Lacton der $\beta$-Oxy-$\beta$-Methyladipinsäure, von der später die Rede ist, hat die Säurezahl 301, und die entsprechende Oxydicarbonsäure enthält 55,4% Ag.) Hauptprodukt der Oxydation war aber die nichtflüchtige Säure, die aus der nunmehr rein grünen Chromlauge, nach Entfernung verharzter Anteile (sie enthielten, dem Geruch nach zu schließen, noch unveränderte Säure $C_{10}H_{18}O_2$) ausgeäthert wurde. Sechsmaliges Ausziehen lieferte 6 g einer bald fest werdenden Säure, die nach von Auwers[1]) durch Behandeln mit kaltem Acetyl-

[1]) Ann. Chem. 285, 216 (1895); 292, 149 (1896).

chlorid vorgereinigt und mehrfach aus Petroläther umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt war scharf bei 94—95°.

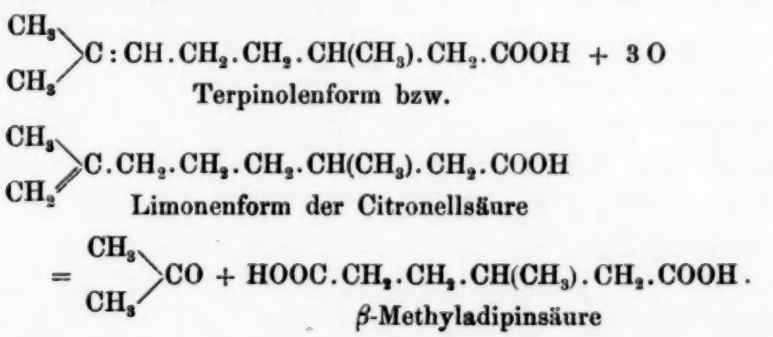
Säurezahl: 1,00 g verbr. 24,80 ccm n/2-KOH.

| Berechnet für $C_7H_{12}O_4$: | Gefunden: |
|---|---|
| 699,8 | 694,4. |

Silbersalz: 0,3566 g gaben 0,2041 g Ag.
0,3689 g „ 0,2134 g Ag.

| Berechnet für $C_7H_{10}O_4Ag_2$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| Ag | 57,74 | 57,24 | 57,85 %. |

Diesen Zahlen nach liegt in der Säure vom Schmp. 94—95° die von Semmler[1]), Tiemann und Schmidt[2]) und von Barbier und Bouveault[3]) als Oxydationsprodukt des Citronellols erhaltene β-Methyladipinsäure vor. Die optisch-aktiven Formen der Säure schmelzen bei 84,5—85,5°, während die inaktive Säure nach Mannich und Hancu[4]) bei 94 bis 95° schmilzt[5]) Da nun die ursprüngliche Säure $C_{10}H_{18}O_2$ des Campheröls nur ganz schwach nach rechts drehte (im 200 mm-Rohr + 0° 51′) und wohl der Hauptsache nach aus einer inaktiven Säure bestehen dürfte, so darf der Schluß gezogen werden, daß letztere inaktive Citronellsäure ist, die in folgender Weise oxydiert wird:




Das bei der Oxydation auftretende Aceton, dessen Bildung zunächst nicht erwartet war, weil in der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ eine unverzweigte Kohlenstoffkette angenommen wurde, ist wohl durch die Wirkung der heißen Mineralsäure zu Mesityl-

[1]) Ber. **26**, 2255 (1893).
[2]) Ebenda **29**, 923 (1896).
[3]) Compt. rend. **122**, 674 (1896).
[4]) Ber. **41**, 569 (1908).
[5]) Über den von den einzelnen Forschern abweichend gefundenen Schmelzpunkt der Säure vgl. von Auwers, Ann. Chem. **292**, 149 (1896).

oxyd oder Phoron kondensiert worden, was den bei den einzelnen Oxydationsversuchen beobachteten ketonig-minzigen Geruch erklären würde.

3. Kaliumpermanganat. Es sei vorausgeschickt, daß dieses Oxydationsmittel versucht wurde, ehe die Oxydation mit Bichromatmischung vorgenommen wurde. Auch hier wurden auf 1 Mol. Säure $C_{10}H_{18}O_3$ mit angenommener unverzweigter Kohlenstoffkette 4 At. Sauerstoff angewandt — nach dem Ergebnis der Bichromatoxydation hätten 3 At. genügt —, um gleich zu Spaltstücken und nicht erst zum ungespaltenen Dioxyderivat der Säure zu gelangen. 51 g Säure ($^3/_{10}$ Mol.) wurden in einer Lösung von 20 g (ber. 16,3 g) KOH und 700 ccm Wasser gelöst. Hierzu ließ man in einer großen Schale bei 21° eine Lösung von 126 g $MnO_4K$ in 4 Liter Wasser unter Umrühren zerfließen, ohne zu kühlen. Die Temperatur des Schaleninhalts stieg allmählich auf 31°; etwa das letzte Viertel der Permanganatlösung wurde erst entfärbt, als der Schaleninhalt auf dem Dampfbad gelinde angewärmt wurde. Bei der üblichen Aufarbeitung resultierte ein braunes klebriges K-Salz, das fast völlig in 96 prozent. Alkohol löslich war — unlöslich war, neben viel $CO_3K_2$, eine ganz geringe Menge des K-Salzes einer halbfesten, braunen, nicht weiter untersuchten Säure. Die alkoholische Lösung des K-Salzes wurde nach dem Aufnehmen mit Wasser von Alkohol befreit, mit Schwefelsäure angesäuert (keine Trübung) und dreimal ausgeäthert. Die erhaltene Säure wurde zur Abtrennung möglicherweise anwesender flüchtiger Säuren mit Wasserdampf destilliert und aus der klaren rückständigen Lösung die nichtflüchtige Säure durch zwölfmaliges Ausäthern und Verdunsten des Äthers isoliert. Hierbei wurden 38 g einer rohen braunen, dickflüssigen Säure erhalten, die selbst nach wochenlangem Stehen im Eisschrank nicht erstarrte. Eine Probe wurde mit wäßrigem KOH genau neutralisiert, in üblicher Weise in das Silbersalz übergeführt und letzteres analysiert:

0,3103 g gaben 0,1683 g Ag. Gefunden: 54,24 % Ag.
0,4385 g „ 0,2376 g Ag. „ 54,19 „ Ag.

Diese Zahlen deuten auf $\beta$-Oxy-$\beta$-Methyladipinsäure, die Semmler[1]) aus Pulegon durch Weiteroxydation der zunächst

[1]) Ber. 25, 3517 (1892).

erhaltenen $\beta$-Methyladipinsäure mit Permanganat erhalten hat. Das von Genanntem analysierte Silbersalz der Säure enthielt normalerweise kein Krystallwasser (gef. 55,25% Ag, ber. 55,36% Ag), während die für obiges Silbersalz gefundenen Werte für ein Salz mit $^1/_2$ Mol. Wasser stimmen würde (ber. 54,14% Ag). Weitere Untersuchungen hierüber stehen noch aus. Die Hydroxylierung des tertiären H-Atoms der zunächst entstehenden $\beta$-Methyladipinsäure ist fraglos durch das überschüssige vierte Sauerstoffatom der verwendeten $MnO_4K$-Menge erfolgt und steht im Einklang mit zahlreichen anderen Beobachtungen.[1])

4. Kalischmelze. Diese Reaktion ist bekanntlich nicht ohne weiteres zu Konstitutionsbestimmungen verwendbar, weil häufig die Doppelbindung verschoben wird. Im vorliegenden Fall trat aber allem Anschein nach keine Bindungsverschiebung ein; es bildete sich in normaler Weise eine einbasische Säure mit 7 C-Atomen, und zwar durch glatte Anlagerung von $H_2O$ an die Doppelbindung:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{:}CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.COOH + H_2O$$

Citronellsäure (Terpinolenform)

$$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.COOH.$$

Aceton $\beta$-Methylcapronsäure

Die Umsetzung erfolgte durch langsames Erhitzen von 30 g der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ mit 60 g KOH und 30 g Wasser im Kupfertiegel auf 250—300°, bis zum Aufhören der Bläschenbildung in der Schmelze. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gelöst, die Lösung ausgeäthert (der Ätherrückstand zeigte wieder den bekannten ketonigen Geruch) und angesäuert. Mehrfache Ätherextraktion ergab 14 g einer Säure, die nach zweimaliger Rektifikation 6 g eines Anteils vom Siedep. 85—87°/3 mm, 2 g Zwischenfraktion und 4 g Säure vom Siedep. 114 bis 115,5°/3 mm lieferten. Der erste Anteil hatte die Säurezahl 422,9 (1,21 g Sbst.: 18,24 ccm n/2-KOH), ber. f. $C_7H_{14}O_2$: 430,8, ber. f. $C_8H_{16}O_2$: 388,9. Daß nicht normale Heptylsäure (Önanthsäure), sondern ein Isomeres vorlag (zu erwarten war

[1]) Vgl. v. Richter-Anschütz, Lehrbuch d. organ. Chemie, XI. Aufl., Bd. 1, S. 394.

$\beta$-Methylcapronsäure[1]) ging aus dem Schmelzpunkt des nach Aschan[2]) dargestellten Amids der Säure hervor, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 97 bis 98° schmolz, während Önanthsäureamid, zweimal umkrystallisiert, mit demselben Thermometer untersucht, bei 94 bis 95° und eine Mischung beider Amide bei 94° schmolz.

Für das Vorliegen von Citronellsäure in der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ des Campheröls sprach weiter der Umstand, daß der Äthylester der Säure, nach Bouveault und Blanc (D.R.P. 164294) mit Natrium und Amylalkohol reduziert, ein Citronellol lieferte, dessen Geruch nach der üblichen Reinigung über das saure Phthalat besonders rein und frei von dem des gesättigten Dihydrocitronellols (des sog. Isodecylalkohols) war.

Endlich ergab die spektroskopische Betrachtung der Säure gewichtige Anhaltspunkte für die Annahme genannter Säure. Herr Prof. Eisenlohr in Königsberg war so liebenswürdig, die Konstanten der Säure $d_{15°}$ 0,9557 und $n_{D_{15°}}$ 1,46231 spektrochemisch auszuwerten und schrieb dem Verf. Nachstehendes, wofür ihm auch an dieser Stelle verbindlichster Dank erstattet sei:

„Unter Benutzung der Äquivalente für den molekularen Brechungskoeffizienten berechne ich für die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ für den Fall der normalen Verbindung: $n_{D_{20°}}$ 1,4576, für den Fall, daß die Säure eine $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>$C-Gruppe enthält: $n_{D_{20°}}$ 1,4604, während die Umrechnung des von Ihnen gefundenen Index auf 20° 1,4600 ergibt.[3])

Daß die Verbindung die Doppelbindung nicht in $\alpha$-Stellung enthält, darauf weist schon die Molekularrefraktion. Im Fall der Konjugation müßten Sie einen Überschuß ($EM_D$) von etwa 1,5 Einheiten verzeichnen.

Mit Zuhilfenahme des Brechungsexponenten der allerdings nicht direkt vergleichbaren Daten der Geraniumsäure käme ich zum Mindestwert $n_{D_{20°}}$ 1,4740 für die Ihrer Säure isomere Verbindung mit konjugiertem System.

[1]) Vgl. Ciamician und Silber, Ber. 41, 1077 (1908); Sernagiotto, Chem. Zentralbl. 1915, II, 468.

[2]) a. a. O.

[3]) Es war direkt beobachtet worden (s. o.): 1,4606.

Der Brechungsindex $n_{D_{20^0}}$ 1,4604 hätte Geltung für eine Säure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CH_2.CH{:}CH.CH_2.CH_2.COOH$; ob die Doppelbindung der Carboxylgruppe um eine Stelle näher steht ($\beta, \gamma$), könnte ich nach dem bisherigen Stand der Resultate nicht entscheiden."

Die vorstehende spektrochemische Beurteilung der Säure deckt sich vollständig mit den Ergebnissen der chemischen Untersuchung. Die $\alpha, \beta$-Stellung der Doppelbindung war auf Grund des Verhaltens der Säure zu kochender Schwefelsäure ausgeschlossen. Die nach dem Brechungsindex vermutete Struktur der Säure konnte insofern auf chemischem Wege bestätigt werden, als die noch ausstehende Entscheidung über die Lage der Doppelbindung zur COOH-Gruppe durch das Ergebnis der Oxydation in dem Sinne herbeigeführt wurde, daß sie in $\zeta, \eta$- bzw. $\eta, \vartheta$-Stellung steht. Außerdem ergab sich hierbei eine weitere Verzweigung der Kohlenstoffkette, indem das $\beta$-Kohlenstoffatom eine Methylgruppe trägt.

Es ist somit das Vorkommen der inaktiven Citronellsäure im Campheröl zweifelsfrei nachgewiesen worden.

Die in der Literatur für (aktive?) Citronellsäure angegebenen Konstanten: $d_{20^0}$ 0,9308, $n_D$ (Temperatur?) 1,4545, weichen von denen der Campherölcitronellsäure: $d_{15^0}$ 0,9557, $n_{D_{15^0}}$ 1,46231, $n_{D_{20^0}}$ 1,46062, wesentlich ab. Dieser Unterschied kann auf zwei Ursachen beruhen; zunächst auf einer geringen Verunreinigung der Säure $C_{10}H_{18}O_2$, wofür einmal deren allerdings nur geringe optische Aktivität ($\alpha_{D_{200\,mm}} + 0^0\,51'$), andererseits die Aufnahme von nur 92% der theoretischen Menge Brom spricht; wahrscheinlicher ist aber, daß die Inaktivität der Säure selbst andere Konstanten bedingt, wie dies ja auch vom Schmelzpunkt der verschiedenen $\beta$-Methyladipinsäuren bekannt ist. Dies würde auch den höheren Schmelzpunkt des Amids der Säure $C_{10}H_{19}O_2$ (88—90°) erklären gegenüber dem in der Literatur angeführten Schmelzpunkt des Amids der (aktiven?) Säure: 81,5—82,5°.[1])

[1]) Tiemann, Ber. 31, 2899 (1898).

Was die Existenz der früher gefundenen Säure $C_9H_{16}O_2$ angeht, so war diese nicht, wie jetzt die Citronellsäure, durch sorgfältiges Fraktionieren, sondern auf Grund der Wasserlöslichkeit des Kalksalzes isoliert worden. Beim Fraktionieren der citronellsäurehaltigen Rohsäuren des Campheröls hatte sich eine nicht unbedeutende Zwischenfraktion vom ungefähren Siedepunkt der Säure $C_9H_{16}O_2$ angesammelt, und es muß späterer Untersuchung vorbehalten bleiben, diese Säure daraus zu isolieren und weiter zu kennzeichnen. Jedenfalls besteht vorerst keine Veranlassung, diese Säure als nichtexistierend anzunehmen, oder sie als ein Gemenge von Caprylund Citronellsäure anzusehen.

Bei der Esterifizierung größerer Mengen phenolfreier Campherölfettsäuren und der Fraktionierung der so gewonnenen Äthylester (der geeignetsten Methode zur schnellen Anreicherung der Citronellsäure) hatten sich, außer Caprylsäureester und den üblichen Zwischenfraktionen, nur unwesentliche Mengen von höher als Citronellsäureester siedenden Estern, aber verhältnismäßig erhebliche Mengen ganz niedrigsiedender Esteranteile gebildet. Siedepunkt und Geruch deuteten auf Capronsäureester. Ein Anteil vom Siedep. 55—56°/10 mm hatte die Esterzahl 354,9 (1,44 g Sbst.: 18,30 ccm n/2-KOH); ber. f. $C_8H_{16}O_2$ 388,9; er bestand also zu über 90% aus Capronsäureester. Wie sich bei der Verseifung von 30 g der Fraktion zeigte, waren Kohlenwasserstoffe anwesend, unter denen dem Geruch nach Cymol vorzuherrschen schien. Die freie Säure siedete bei 87—88°/4 mm und zeigte die Säurezahl 464,9 (1,54 g Sbst.: 25,65 ccm n/2-KOH), ber. 482,8, enthielt demnach noch indifferente Stoffe. Die neutrale Lösung des K-Salzes wurde zweimal mit Äther geschüttelt (letzterer hinterließ einen geringfügigen, deutlich nach unverseiftem Ester riechenden Rückstand) und ins Silbersalz übergeführt.

0,2408 g gaben 0,1165 g Ag.
0,2511 g „ 0,1212 g Ag.

| Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| Ag | 48,43 | 48,38 | 48,27 %. |

Das Amid, nach Aschan dargestellt, schmolz bei 99 bis 100°, wie für n-Capronsäure angegeben. Den gleichen

Schmp. 100° hatte das zum Vergleich dargestellte Amid der Capronsäure aus Kokosöl, und die Mischung beider Amide schmolz ebenfalls bei 99—100°. Daß die Kokosölcapronsäure die normale ist und nicht, wie Ubbelohde[1]) meint, Isocapronsäure (Isobutylessigsäure, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CH_2.COOH$), war früher vom Verfasser durch Überführen in Methylamylketon dargetan worden.[2]) Das Semicarbazon dieses Ketons hatte den Schmp. 122—123° des Methyl-Normalamyl-Ketons, während das Semicarbazon des Methyl-Isoamyl-Ketons nach Walbaum und Hüthig[3]) bei 142—143° schmilzt.

Als weiterer Bestandteil des Campheröls ist somit n-Capronsäure festgestellt. Den Mengenverhältnissen nach verteilen sich die drei im Campheröl aufgefundenen Säuren: Capronsäure, Caprylsäure und Citronellsäure, unter Berücksichtigung der Zwischenfraktionen, in der Rohsäure etwa in dem Verhältnis von 1:25:22.

Die Ergänzung und Fortsetzung vorstehender Arbeit behält sich der Verfasser vor.

---

[1]) Handb. d. Chem. u. Technol. d. Öle u. Fette, Leipzig 1908, Bd. I, S. 40.

[2]) Unveröffentlichte Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[3]) Dies. Journ. [2] 66, 48 (1902).

# Über N-substituierte Oxindole und Isatine.

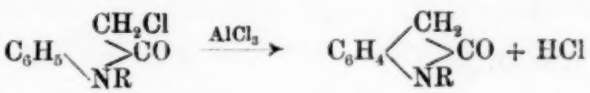
Von

**R. Stollé.**

[Nach Versuchen von **R. Bergdoll**[1]), **M. Luther**[2]), **A. Auerhahn**[3]) und **W. Wacker.**[4])]

(Eingegangen am 23. August 1922.)

Das zur Darstellung von Phenyl- und Äthyloxindol benutzte Verfahren[5]) — Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloracetyldiphenylamid und Chloracetyläthylanilid —



führte auch bei den Chloracetylabkömmlingen einer Anzahl am Stickstoff nicht substituierter aromatischer Amine zu den entsprechenden Oxindolen. So wurden aus Chloracetanilid Oxindol selbst, aus Chloracet-o-toluidid und Chloracet-p-toluidid Methyl-7-oxindol und Methyl-5-oxindol gewonnen, wobei allerdings sorgfältig getrocknete Ausgangsstoffe verwandt und die Temperaturgrenzen genau innegehalten werden mußten.

Dagegen ist es bislang noch nicht gelungen, bei den Chloracetylnaphtylaminen, dem Chloracetyl-$\alpha$-aminoanthrachinon und dem Bis-chloracetyl-m-phenylendiamin Abspaltung von Chlorwasserstoff und Ringschluß zu erzielen. Ein solcher trat bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloracetylbenzylanilid

---

[1]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1920. „Über die Darstellung von Oxindol und Oxindolabkömmlingen."

[2]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1920. „Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf N-substituierte Aniline."

[3]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1921. „Über stickstoffsubstituierte Isatine."

[4]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1921. „Über Abkömmlinge des Phenyloxindols und des Äthyloxindols."

[5]) Ber. 47, 2120 (1914).

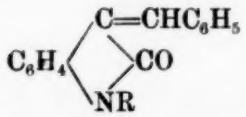
ein, doch fand zugleich oder bei der Weiterverarbeitung Abspaltung des Benzylrestes statt, so daß Oxindol erhalten wurde.

Da Methyl-1-, Äthyl-1- und Phenyl-1-oxindol so leicht zugänglich — die Ausbeuten betragen 90—100 v. H. — geworden waren, wurden sie einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

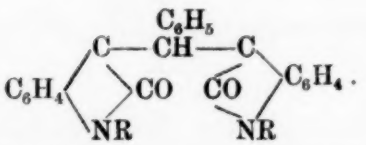
Auffallend ist die Leichtigkeit, mit der sich Phenyloxindol — im Gegensatz zum Oxindol[1]), Methyl- und Äthyloxindol — schon beim Erwärmen mit Lauge auf dem Wasserbade aufspalten läßt. o-Anilidophenylessigsäure geht, andererseits schon beim Schmelzen oder Erwärmen in ätherischer oder alkoholischer Lösung, wieder in Phenyloxindol über.

Die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe in den N-substituierten Oxindolen trat in zahlreichen Kondensationsreaktionen zutage:

Mit Benzaldehyd entstanden je nach den Versuchsbedingungen Benzaloxindole und Benzylidenbisoxindole der Zusammensetzung



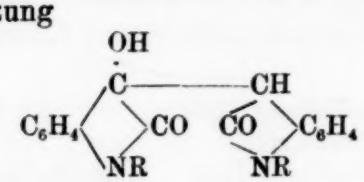
und



Phenyl-1-p-dimethylamidobenzal-3-oxindol wurde in zwei anscheinend stereoisomeren Formen erhalten[2]), die bei der Reduktion das gleiche Phenyl-1-p-diamidobenzyl-3-oxindol lieferten.

Die der Darstellung von Isoindigotin[3]) entsprechende Bildung von Diphenyl-1,1′-isoindigotin ist schon beschrieben worden.[4])

Es gelang aber auch, aus Äthyl-1-oxindol und Äthyl-1-isatin wie aus Phenyl-1-oxindol und Phenyl-1-isatin unter Anwendung von Piperidin als Kondensationsmittel die Anlagerungsprodukte der Zusammensetzung



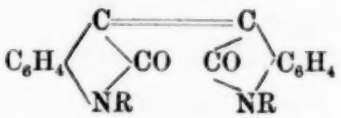
[1]) Vgl. Ber. 55, 828 (1922).

[2]) Herr cand. chem. H. Hecht ist mit der weiteren Untersuchung beschäftigt.

[3]) A. Wahl u. P. Bayard, Chem. Zentralbl. 1909, I, 1575.

[4]) R. Stollé, Ber. 47, 2120 (1914).

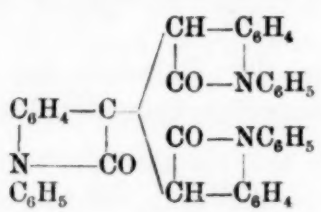
so Diäthyl-1,1′-dihydro-3,3′-oxy-3-isoindigotin und Diphenyl-1,1′-dihydro-3,3′-oxy-3-isoindigotin zu erhalten, die unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel die entsprechenden Isoindigotine



lieferten.

Diphenyl-1,1′-dihydro-3,3′-oxy-3-isoindigotin wurde auch, neben wenig Phenyl-1-isatin, bei der Darstellung von Phenyl-1-oxindol aus Chloracetyldiphenylamid im weithalsigen, nicht verschlossenen Kolben, also bei stärkerem Luftzutritt, und bei höherer Temperatur als Nebenprodukt beobachtet, indem offenbar ein Teil des Phenyloxindols zu Phenylisatin oxydiert wurde und letzteres sich dann an unverändertes Phenyloxindol anlagerte.

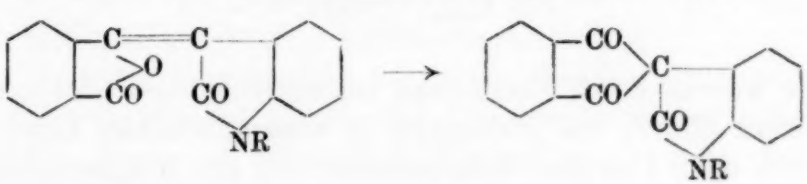
Ein Molekül Phenylisatin lagert sich unter dem Einfluß von Natriumäthylat auch mit zwei Molekülen Phenyloxindol zu



zusammen.

Die Kondensation von Äthyl- und Phenyloxindol mit Phtalsäureanhydrid, wobei Zusammenschmelzen genügte, entspricht der des letzteren mit Essigsäure[1]), Malonester[2]) und Cyanessigester.[3])

Versuche zur Überführung der Kondensationsprodukte

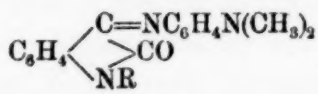


in Diketohydrindenabkömmlinge stehen noch aus.

---

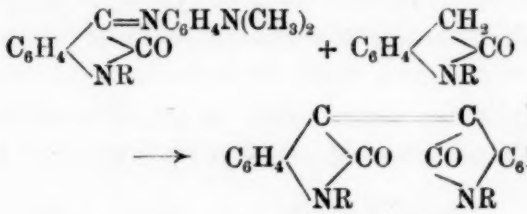
[1]) Ber. 26, 952 (1893).
[2]) Ann. Chem. 242, 26 (1887).
[3]) Ann. chim. phys. [7] 1, 499 (1894).

Nitrosodimethylanilin lieferte mit N-substituierten Oxindolen unter der Einwirkung von Natriumäthylat die entsprechenden Isatin-3-[(dimethylamino)-4-anile]:

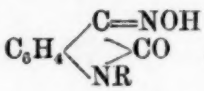


die bei der Spaltung mit Mineralsäuren glatt zu den Isatinen führten.

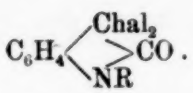
Wurden Äthyl- und Phenyloxindol mit Nitrosodimethylanilin in Eisessig gekocht, so wurden, wohl unter Zwischenbildung der Anile und Kondensation dieser oder der durch Hydrolyse entstandenen Isatine mit unveränderten Oxindolen, Isoindigotine erhalten:



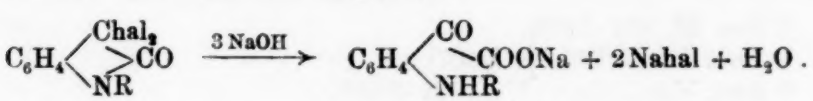
Die Überführung der Oxindole in die entsprechenden Isatine gelang gleicherweise über die Isonitrosoverbindungen



die glatt bei Einwirkung von Alkylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat entstehen und sich durch Erhitzen mit Mineralsäuren spalten lassen, und besonders glatt über die Dihalogen-3,3-oxindole

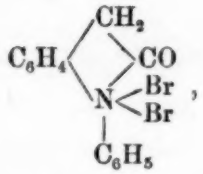


Diese wurden durch Einwirkung von unterchloriger oder unterbromiger Säure, von Halogenen in unempfindlichen Lösungsmitteln oder Phosphor-5-halogeniden auf die N-substituierten Oxindole gewonnen und bei Behandlung mit Alkalien in Isatine bzw. isatinsaure Salze übergeführt.



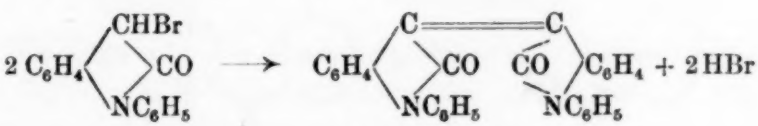
Bromwasser wirkte dagegen auf N-Methyl-, N-Äthyl- und N-Phenyloxindol in wäßrig-alkoholischer bzw. Tetrachlorkohlenstofflösung unter Ersatz von Benzolkernwasserstoff ein, so daß Methyl-1-brom-5-oxindol, Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol, Äthyl-1-brom-5-oxindol, Phenyl-1-brom-5-oxindol entstanden. Der Bau der so entstandenen Verbindungen konnte meist leicht durch Überführung in schon bekannte Isatin- oder Isoindigotinabkömmlinge festgestellt werden.

Bei Einwirkung von Bromwasser auf die Tetrachlorkohlenstofflösung von Phenyloxindol und andererseits von Feuchtigkeit auf das unbeständige Anlagerungsprodukt von Brom an Phenyloxindol,



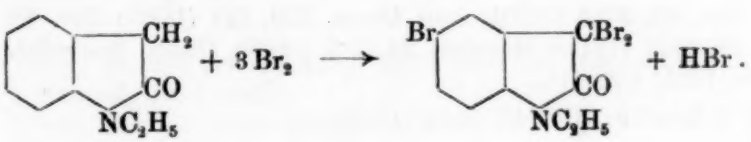
welches nur in der Kälte haltbar ist, wurde noch die Bildung von Phenyl-1-dibrom-3,5-oxindol und Phenyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol festgestellt. Letzteres wurde andererseits durch Einwirkung von einem Molekül Brom auf Phenyl-1-dibrom-3,3-oxindol in Gegenwart von Eisen erhalten.

Phenyl-1-brom-3-oxindol konnte nur durch Erwärmen von Phenyl-1-dibrom-3,3-oxindol und Phenyl-1-oxindol in molekularen Mengen in Tetrachlorkohlenstofflösung gewonnen und durch Überführung in Diphenylisoindigotin



beim Erhitzen auf 280° gekennzeichnet werden.

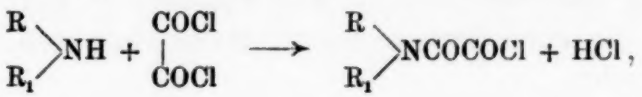
Das Anlagerungsprodukt von einem Molekül Brom an ein Molekül Äthyloxindol lieferte bei Einwirkung zweier weiterer Moleküle Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung glatt Äthyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol



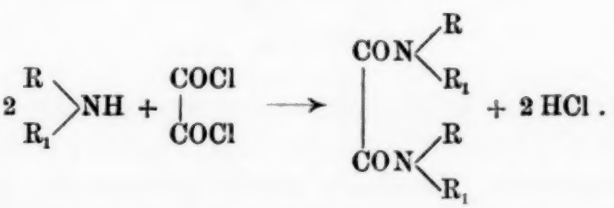
Unterjodigsaures Natron oxydierte Methyl-1-oxindol zu Dimethyl-1,1′-isoindigotin.

Von den Verfahren zur Darstellung von N-substituierten Isatinen[1]) dürfte das von Alkylaryl- und Diaryloxamidsäurechloriden ausgehende[2]) das einfachste sein.

Die disubstituierten Oxamidsäurechloride waren leicht durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf sekundäre Aniline und Naphtylamine zu erhalten, wobei natürlich Oxalylchlorid in einem gewissen Überschuß zur Verwendung kommen mußte,

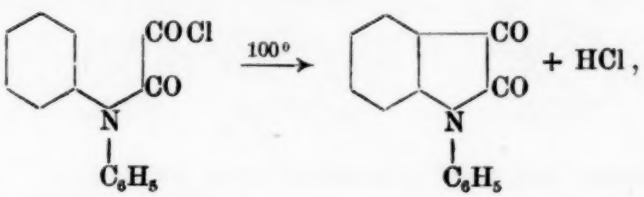


und leicht als Nebenprodukte tetrasubstituierte Oxamide entstanden:



Die substituierten Oxamidosäurechloride waren leicht durch Überführung in die entsprechenden Säuren, Anilide und Ester zu kennzeichnen.

Ringschluß trat in verschiedenen Fällen ohne Zusatz von Aluminiumchlorid beim Erhitzen des Oxamidsäurechlorids

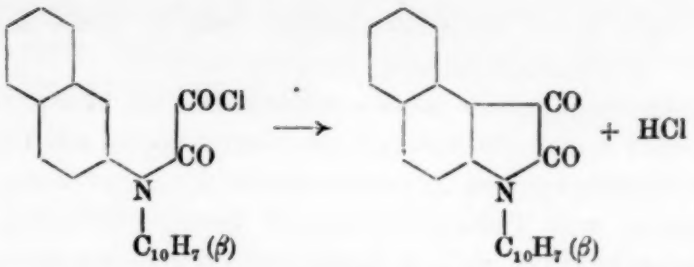


oder sogar schon beim Erwärmen der ätherischen Lösung

---

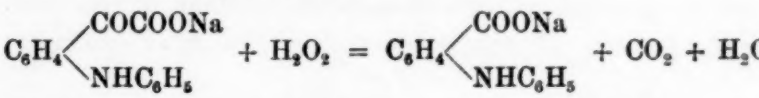
[1]) Ber. **16**, 2193 (1883); **17**, 563, 566 (1884); Ann. Chem. **248**, 116 (1888); Ber. **30**, 2813 (1897); Ann. Chem. **239**, 221 (1887); Ber. **40**, 1295 (1907); **44**, 3103 (1911); Monatsh. **34**, 787 (1913); Chem. Zentralbl. **1919**, III, 569; **1921**, III, 474.

[2]) R. Stollé, Ber. **46**, 3915 (1913).

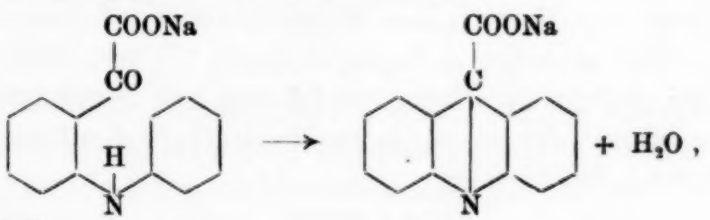


ein. Auch hier dürfte die Stellung der Kernsubstituenten für die Neigung zum Ringschluß maßgebend sein, entsprechend den Gesetzmäßigkeiten, die K. v. Auwers[1]) für die Festigkeit des Cumaranonringes aufgestellt hat und im Einklang mit den Erfahrungen, die R. Stollé und E. Knebel[2]) bei der Darstellung der Cumarandione gemacht haben. Der in Stellung 1 befindliche Rest scheint keinen so ausgesprochenen Einfluß auf den Ringschluß auszuüben, denn auch Methyloxanilsäurechlorid geht ohne Kondensationsmittel beim Erhitzen in Methyl-1-isatin über und Phenyl-1-benzo-4,5-isatin bildet sich nicht leichter als β-Naphtyl-1-benzo-4,5-isatin. Die N-substituierten Isatine und Benzoisatine ließen sich wie der Grundkörper leicht mit Hydroxylamin, Indoxyl, β-Oxythionaphten und Oxindolen vereinigen.

Die isatinsauren Salze konnten in wäßriger Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, so Phenylisatinsäure in Phenylanthranilsäure übergeführt werden:



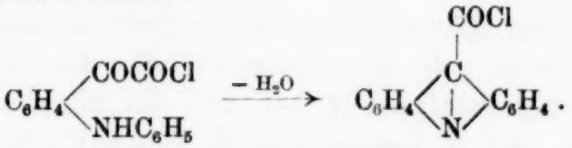
Die Mehrzahl der N-arylsubstituierten isatinsauren Alkalisalze lagerte sich beim Erhitzen für sich oder mit stärkerer Lauge in acridincarbonsaure Salze[3]) um:



[1]) Ber. **49**, 810 (1916); Ann. Chem. **421**, 59, 108 (1920).
[2]) Ber. **54**, 1213 (1921).
[3]) Vgl. Ber. **55**, 1600 (1922).

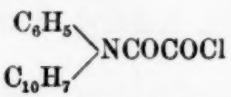
so daß auch beim Aufspalten dieser Isatine leicht Abkömmlinge der Acridincarbonsäure erhalten wurden.

Acridincarbonsäure wurde andererseits bei einem Versuch, Phenylisatin durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf Diphenylamin in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu gewinnen, neben Phenylisatin und Tetraphenyloxamid herausgearbeitet, wobei als Zwischenprodukt wohl o-Anilidobenzoylameisensäurechlorid anzunehmen sein dürfte.

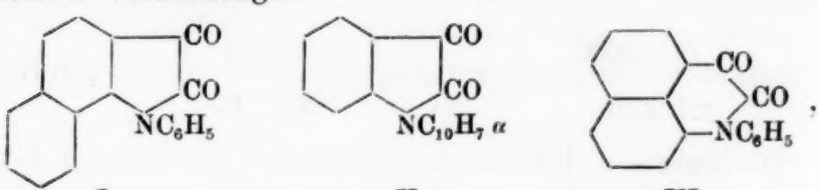


Auffallenderweise zeigte p-tolyl-1-methyl-5-isatinsaures Natron auch bei Einwirkung stärkerer Lauge in der Hitze keine Neigung, in dimethyl-2,7-acridincarbonsaures Natron überzugehen, während andererseits salzsaures Dimethyl-2,7-acridin schon bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf Ditolylamin neben Di-p-tolylamidooxalsäurechlorid erhalten wurde.

$\alpha$-Naphtyloxanilsäurechlorid

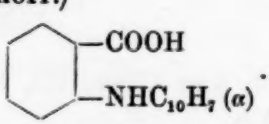


konnte unter Salzsäureabspaltung übergehen in die drei nachstehenden Verbindungen:



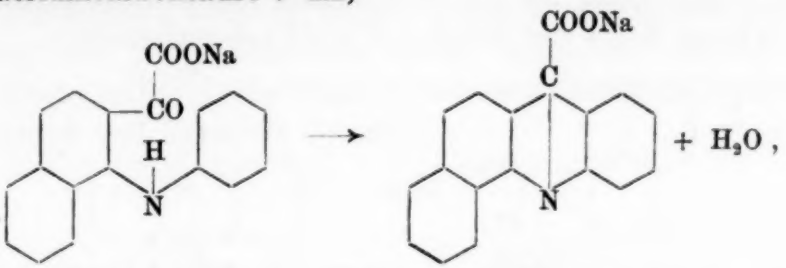
I II III

ergab dann beim Erhitzen für sich oder mit Aluminiumchlorid in weitaus der Hauptmenge Phenyl-1-benzo-6,7-isatin (I) vom Schmp. 217°, daneben $\alpha$-Naphtyl-1-isatin (II) vom Schmp. 176°. Letzteres lieferte in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert die schon bekannte $\alpha$-Naphtylanthranilsäure[1] vom Schmp. 203° (unkorr.)



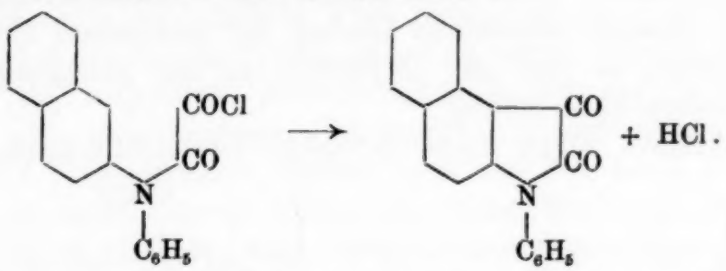
[1]) Ber. 39, 3229 (1906); Ann. Chem. 355, 348 (1907).

Phenyl-1-benzo-6,7-isatin (I) lagerte sich beim Behandeln mit starkem Alkali in der Wärme in das Salz der Benzo-5,6-acridincarbonsäure-9 um,

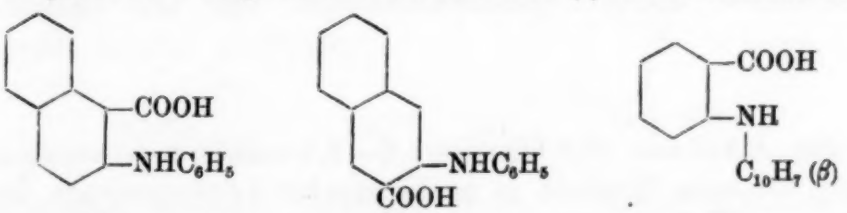



welche beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in das von F. Ullmann auf verschiedenen Wegen erhaltene Benzo-5,6-acridin[1]) überging. Bildung eines Perikondensationsproduktes konnte nicht festgestellt werden.

Wird $\beta$-Naphtyloxanilsäurechlorid für sich oder in Lösung erhitzt, so tritt unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Ringschluß zu Phenyl-1-benzo-4,5-isatin ein:




Die durch Oxydation in alkalischer Lösung entstehende Phenylamido-2-naphtalin-1-carbonsäure (I) unterscheidet sich

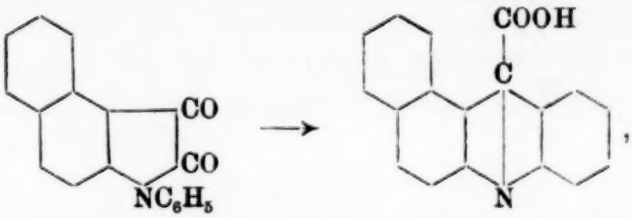



I II III

durch ihren Schmelzpunkt (146°) scharf von der Phenylamido-3-naphtalin-2-carbonsäure[2]) (II, Schmp. 235—237°) und der $\beta$-Naphtylamido-2-benzol-1-carbonsäure[3]) (III, Schmp. 212°), so

[1]) Ber. **37**, 2924 (1904); Ann. Chem. **355**, 349 (1907).
[2]) Ber. **25**, 2741 (1892).
[3]) Chem. Zentralbl. **1903**, II, 1097; Ann. Chem. **355**, 350 (1907).

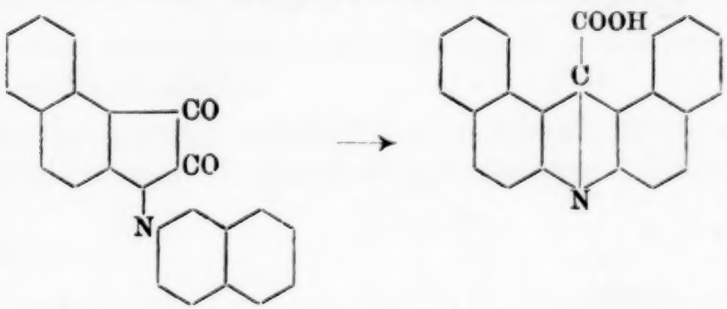
daß der Bau des aus β-Naphtylamidooxalsäurechlorid entstandenen Isatins als Phenyl-1-benzo-4,5-isatin sicher gestellt ist. Dazu ergab dieses bei der Behandlung mit starkem Alkali in der Wärme Salze der Benzo-7,8-acridin-9-carbonsäure,




die beim Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung Benzo-7,8-acridin[1]) von den im Schrifttum angegebenen Eigenschaften ergab.

Besonders leicht tritt Isatinbildung bei Di-β-naphtylaminoxalsäurechlorid ein; sogar beim Erhitzen desselben mit Wasser bildete sich neben Di-β-naphtylaminooxalsäure β-Naphtyl-1-benzo-4,5-isatin. Aber auch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu der schwach alkalischen Lösung der Isatinsäure bewirkte Ringschluß, so daß die Oxydation zu der entsprechenden Carbonsäure nicht gelang.

Stärkeres Alkali führte β-Naphtyl-1-benzo-4,5-isatin




in das Alkalisalz der Dibenzo-1,2—7,8-acridin-9-carbonsäure über, die beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln das schon von F. Ullmann[2]) dargestellte Dibenzo-1,2—7,8-acridin lieferte.

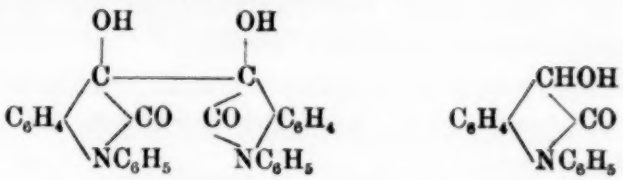
Phenyl-1-benzo-6,7-isatin unterscheidet sich auffallend von Phenyl-1-benzo-4,5-isatin und β-Naphtyl-1-benzo-4,5-isatin durch die Färbung der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure,

[1]) Ber. 35, 2671 (1902); Ann. Chem. 355, 351 (1907).
[2]) Ber. 36, 1028 (1903).

die in ersterem Falle grün, bei den beiden anderen Verbindungen violettrot ist.

Die Benzo-4,5-isatine zeigen andererseits in schwefelsaurer Lösung mit thiophenhaltigem Benzol keine Farbenänderung.

Phenylisatin wurde durch Natriumhydrosulfit zu Diphenyl-1,1'-isatyd und Phenyl-1-dioxindol

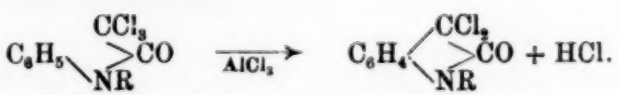


reduziert, die in alkalischer Lösung unter Übergang in phenylisatinsaure Salze je ein Molekül Sauerstoff verbrauchten. Diphenyl-1,1'-isatyd liefert, mit Essigsäureanhydrid gekocht, eine Diacetylverbindung.

Während Dioxindol in Pyridinlösung bei Zusatz von Barytwasser[1]) nicht gefärbt wird, färbte sich eine Lösung von Phenyl-1-dioxindol in Pyridin mit dem ersten Tropfen Barytwasser tief indigoblau. N-substituierte Isatyde und Dioxindole sollen einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden.

Daß N-substituierte Isatine auch aus den leicht zugänglichen Oxindolen durch Ersatz der Wasserstoffatome in Stellung 3 durch Halogen, dann durch Seuerstoff gewonnen werden können, wurde erwähnt.

Dichlor-3,3-oxindole bzw. -isatine lassen sich auch unmittelbar aus den Trichloracetylabkömmlingen monosubstituierter Aniline gewinnen.[2])



So wurden Methyl-1, Äthyl-1-, Phenyl-1-dichlor-3,3-oxindol dargestellt. Letzteres[3]) ist auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenyl-1-isatin erhalten worden und ließ sich leicht mit Zink und Salzsäure zu Phenyl-1-oxindol reduzieren,

---

[1]) A. Hantzsch, Ber. **54**, 1265 (1921).

[2]) R. Stollé, Chem. Zentralbl. **1922**, II, 35.

[3]) Ber. **46**, 3915 (1913). Der Schmelzpunkt ist irrtümlich mit 100° statt mit 117° angegeben.

so daß die nach vorstehendem Verfahren leicht zugänglichen Dichlor-3,3-oxindole wie zur Darstellung der entsprechenden Isatine, auch zu der der Oxindole geeignet sind. Die Versuche zur Darstellung von Dichlor-3,3-oxindol aus Trichloracetanilid, wie die zur Gewinnung von Isatin aus Oxanilsäurechlorid sollen noch nicht als abgeschlossen gelten.

Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Säureanilide ist an anderer Stelle[1]) berichtet worden.

Aus Dichloracetyldiphenylamid und Dichloracetmethylanilid die entsprechenden Monochlor-3-oxindole zu gewinnen, gelang bislang nicht.

Die Beschreibung der Versuche folgt.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

---

[1]) R. Stollé u. M. Luther, Ber. 53, 314 (1920).

# Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

## Versuch zur Darstellung des Dihydrocampholytolactons mit Hilfe des Windausschen „Glutarsäureabbaus".

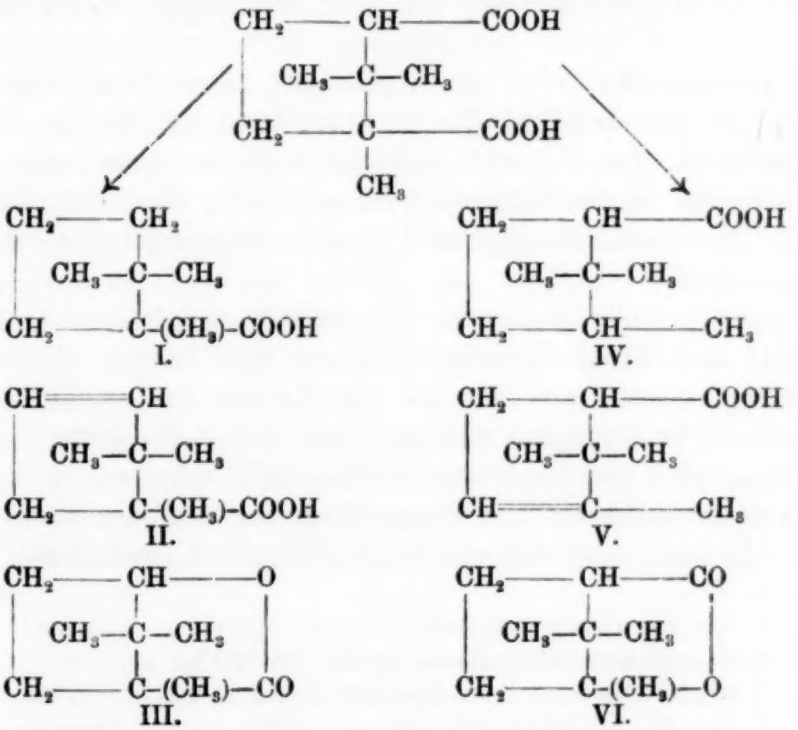
Von

**Maria Bredt-Savelsberg.**

(Eingegangen am 1. September 1922.)

### Theoretischer Teil.

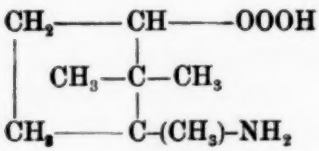
Von der zweibasischen Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ leiten sich bekanntlich zwei Reihen von einbasischen Säuren $C_9H_{16}O_2$ ab, die dadurch entstehen, daß entweder die sekundär stehende oder die tertiär stehende Carboxylgruppe durch ein H-Atom ersetzt wird. Im ersteren Falle erhält man Camphonansäure (I)[1]), im letzteren Dihydrocampholytsäure (IV). Beide



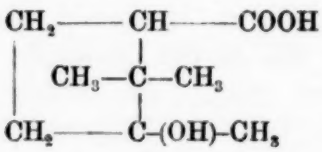

[1]) Nomenklatur, dies. Journ. [2] 87, 3 (1913).

Reihen von Camphersäureabbauprodukten sind sehr eingehend studiert, besonders auf die interessanten Umlagerungen hin, welche die entsprechenden ungesättigten Säuren, die Camphonensäure (II) und die campholytische Säure (V) erleiden. Isomer mit diesen beiden ungesättigten Säuren sind die entsprechenden Lactone der gesättigten Oxysäuren, der Camphonolsäure und der Dihydrocampholytsäure, nämlich das Camphononolacton (III) und das Dihydrocampholytolacton (VI).

Das Dihydrocampholytolacton (VI) ist von Tiemann[1]) unter Mitarbeit von Kerschbaum und Tigges neben der dihydrohydroxycampholytischen Säure (VII) und der campholytischen Säure (V) erhalten worden, als er salpetrige Säure einwirken ließ auf dihydroaminocampholytische Säure (VIII), die er durch Hofmannschen Abbau der Campher-(tert.-sek.)-amidsäure[2]) erhalten hatte.



VIII.



VII.

Bredt und Pfeil[3]) ist es gelungen, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Hydroxysäure das Lacton direkt herzustellen, was Noyes[4]) zunächst nicht erreicht hatte. Er erhielt, da er mit Schwefelsäure arbeitete, die $\beta$-Campholytsäure (Isolauronolsäure), das Umlagerungsprodukt der $\alpha$-Campholytsäure.

Durch Aufspaltung des Dihydrocampholytolactons haben Bredt und Pfeil dieselbe Oxysäure vom Schmp. 133—134° zurückgewonnen, aus der sie das Lacton hergestellt hatten. Tiemann[5]) hingegen gibt an, bei der Aufspaltung seines Lactons eine Oxysäure vom Schmp. 121° erhalten zu haben. Noyes ist späterhin zur Darstellung des Lactons sowohl von cis- als auch von cistrans-Campher-(tert.-sek.)-amidsäure aus-

[1]) Ber. **33**, 2935 (1900).
[2]) Nomenklatur, dies. Journ. [2] **84**, 788 (1911).
[3]) Pfeil, Dissertation Aachen 1900 und Ann. Chem. **314**, 392 (1900).
[4]) Ber. **28**, 547 (1895).
[5]) A. a. O.

gegangen. Die Zersetzung mit salpetriger Säure hat ergeben[1]):

aus cis-Dihydroaminocampholytsäure:

| | |
|---|---|
| Isolaurolen | 0,9 % |
| Campholytolacton | 5,3 „ |
| Campholytsäure | 2,0 „ |
| Transdihydrohydroxycampholytsäure | 45,0 „ |

aus cistrans-Dihydroaminocampholytsäure[2]):

| | |
|---|---|
| Campholytolacton | 5,2 % |
| Campholytsäure | 44,6 „ |
| Transdihydrohydroxycampholytsäure | 19,0 „ |

Es bildet sich also in beiden Fällen gleich viel Lacton, das bei 114—115° schmilzt und bei der Aufspaltung nach Noyes eine Oxysäure vom Schmp. 117—118° gibt, die dieser in Anlehnung an Tiemann[3]) als cis-Dihydrohydroxycampholytsäure bezeichnet. Aus der Transdihydrohydroxycampholytsäure hat Noyes nach Bredt und Pfeil mit Essigsäureanhydrid ein Lacton vom Schmp. 115—117° erhalten. Da es jedoch den Schmp. 114—115° des oben erwähnten Campholytolactons auf 104—107° deprimierte und bei der Aufspaltung trans-Oxysäure vom Schmp. 134° zurückbildet, nimmt Noyes an, daß es sich bei diesem Lacton um ein cistrans-Lacton handelt.[4])

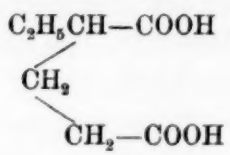
Aus sterischen Gründen ist jedoch die Existenz eines solchen trans-Lactons nicht sehr wahrscheinlich, vor allem wird seine Bildung fraglich durch das Verhalten der trans-dihydroaminocampholytischen Säure, die beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in das Lactam der cis-Säure übergeht. Um diese verwickelten Fragen zu lösen, wäre eine glatte und schnelle Darstellung des Dihydrocampholytolactons sehr erwünscht.

Da die Camphersäure eine ringsubstituierte Glutarsäure ist, lag es nahe, den von Windaus bewerkstelligten, eleganten Abbau der aliphatischen Glutarsäuren[5]) auf die Camphersäure zu übertragen. Die Windaussche Methode besteht in der

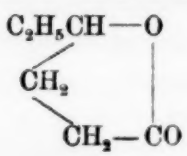
---

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **34**, 1073 (1912).
[2]) Ebenda **36**, 125 (1914) aus den Angaben von Noyes errechnet.
[3]) Ber. **33**, 2938 (1900).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1076 (1912) und **36**, 125 (1914).
[5]) Ber. **54**, 581 (1921).

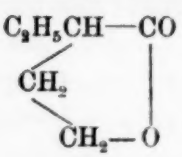
Zersetzung der glutarsauren Silbersalze mit Jod. Analog der $CO_2$-Abspaltung und Bildung von Estern bei der Behandlung einbasischer fettsaurer Silbersalze mit Jod[1]) entstehen aus den Glutarsäuren innere Ester, d. h. $\gamma$-Lactone, neben den Glutarsäureanhydriden. Da weiterhin aus $\alpha$-Äthylglutarsäure (IX) $\gamma$-Caprolacton (X) und nicht $\alpha$-Äthylbutyrolacton (XI) entsteht,



IX.



X.



XI.

war zu erwarten, daß auch in der Camphersäure die tertiär stehende Carboxylgruppe die geringere Haftfestigkeit besitzen und sich als $CO_2$ ablösen würde, daß man also in einer Operation das sonst nur mühsam darstellbare Dihydrocampholytolacton mit Hilfe des Windausschen Glutarsäureabbaus aus der Camphersäure erhalten könne.

Der Versuch hat nun ein überraschendes Resultat ergeben: bei der Einwirkung von Jod auf camphersaures Silber entsteht als einzig faßbares Reaktionsprodukt Camphersäure. Der zu ihrer Bildung erforderliche Wasserstoff wird durch Zersetzung eines Teiles camphersauren Silbers geliefert.

Es ist zur Reaktion reine cis-Camphersäure verwendet worden, bei der infolge der Stellung der Carboxylgruppen die Lactonbildung ohne weiteres hätte eintreten können. Die zurückgewonnene Camphersäure war ebenfalls reine cis-Säure. Die Kohlensäureabspaltung kann also bei der Camphersäure nicht so leicht bewerkstelligt werden, worauf auch die kurzen Angaben über die Elektrolyse des camphersauren Kaliums hinweisen.[2]) Bourgoin hat nämlich festgestellt, daß sich hierbei nur wenig Gas entwickelt, das neben Sauerstoff und Kohlensäure namentlich Kohlenoxyd enthält. Die Kohlenoxydabspaltung deutet auf die Bildung der campholytischen Säure hin, die man aus Camphersäure unter Abspaltung von $H_2O$ und CO erhalten kann. Windaus hebt hervor[3]), daß die Ein-

[1]) Wien. Monatsh. **14**, 81 (1894).
[2]) Jahresber. **1868**, S. 570; Bourgoin, Journ. pharm. [4] VIII, 169.
[3]) A. a. O.

wirkung von Jod auf die Silbersalze der Fettsäuren Analogie mit der Elektrolyse ihrer Alkalisalze aufweist. Bei der Camphersäure scheint eine solche Analogie insofern zu bestehen, als die Camphersäure sehr beständig ist und nur schwer ein Abbauprodukt mit $C_9$ ergibt. Das Verhalten der Camphersäure bei der Zersetzung ihres Silbersalzes mit Jod erinnert sehr an das der Silbersalze einbasischer Fettsäuren bei der thermischen Zersetzung[1]), bei der die freien Fettsäuren zurückgebildet werden.

Die mißlungenen Versuche, von der Camphersäure direkt zum Dihydrocampholytolacton zu gelangen, zeigen, daß die von Windaus[2]) für die Unterscheidung der Säuren der Bernsteinsäure- und Glutarsäurereihe ausgearbeitete Methode sich nicht ohne weiteres von aliphatischen Verbindungen, bei denen sie zuverlässig zu sein scheint, auf ringsubstituierte Körper übertragen läßt. Die Nichtbildung von Lacton könnte bei der Camphersäure zu dem falschen Schluß führen, sie als Bernsteinsäure zu formulieren, wie dies z. B. von Perkin[3]), Bouvault[4]), Blanc[5]) und noch 1900 von Noyes[6]) geschehen ist.

Nach Walker, der eine Lösung von ortho-Äthylnatriumcamphorat (campher-sek.-tert.-äthylestersaurem Natrium) der Elektrolyse unterworfen hat, entsteht an der Anode „in ansehnlicher Menge“ $\alpha$-Campholytsäureester neben dem Umlagerungsprodukt, dem $\beta$-Campholytsäureester.[7]) Hier findet also leicht eine $CO_2$-Abspaltung statt, und im Anschluß an diese Ergebnisse habe ich versucht, das Silbersalz des ortho-Methylcamphersäureesters (Campher-sek.-tert.-methylestersäure) mit Jod zu zersetzen, in der Hoffnung, den der Bildung von Essigsäuremethylester, Buttersäurepropylester usw. entsprechenden Ester folgender Form zu erhalten:

---

[1]) Kachler† und Lieben, Wien. Monatsh. **12**, 338 (1891); vgl. Koenigs, Ber. **26**, 3589 (1891).

[2]) A. a. O. S. 584.

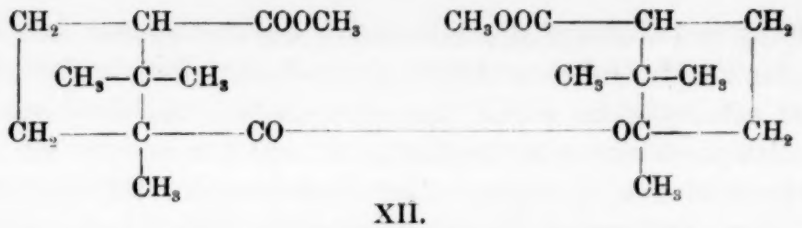
[3]) Proc. Chem. Soc. **1896**, S. 191.

[4]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 990 (1897); Chem.-Zeit. **1897**, S. 761.

[5]) Ann. chim. phys. [7] **18**, 181 (1899).

[6]) Ber. **33**, 56 (1900).

[7]) Ber. **26**, 459 (1893) und Journ. Chem. Soc. **63**, 495, 504 (1893). Walkers camphotetische Säure ist $\beta$-Campholytsäure. Bezüglich der Nomenklatur der sauern Camphersäureester vgl. den Versuchsteil.



XII.

der durch Verseifen zur dihydrohydroxycampholytischen Säure führen würde. Doch auch dieser Versuch ist in anderer Richtung verlaufen. Es ist neben Camphersäureanhydrid unveränderter saurer Ester zurückgewonnen worden.

---

## Versuchsteil.

### cis-Camphersaures Silber.

cis-Camphersaures Silber wurde in der Weise hergestellt, daß eine neutrale, wäßrige Lösung von cis-camphersaurem Barium (gewonnen durch Versetzen der cis-Camphersäure mit einem Überschuß an Barythydrat und Ausfällen dieses Überschusses als Carbonat) mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt wurde, wobei sich das Silbersalz der Camphersäure als käsiger Niederschlag abschied. Zusatz von Alkohol bei der Fällung ist günstig. Nach eintägigem Stehen unter Lichtabschluß ließ sich das Silbersalz gut abfiltrieren, es wurde mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Es ist ein feinstiebiges, in Wasser etwas lösliches Pulver, das sich unter der Einwirkung des Lichtes bräunt.

Analyse: 0,5471 g und 0,4312 g Silbersalz gaben 0,2841 g und 0,2237 g Ag.

$C_{10}H_{14}O_4Ag_2$, gefunden für Ag (52,12) — 0,17, — 0,24 %.

### Einwirkung von Jod auf cis-camphersaures Silber.

Aus der Versuchsreihe von sechs Versuchen sei der eine herausgegriffen: 9 g camphersaures Silber wurden mit 5 g Jod und 10 g trocknem Sand unter Vermeidung von Feuchtigkeit innig verrieben und im Bombenrohr erhitzt. Nach langsamem Anwärmen wurde die Temperatur eine Stunde auf 150° gehalten. Beim Öffnen war nur schwacher Druck vorhanden. Das Reaktionsgemisch wurde im Soxhlet mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Natriumbisulfitlösung vom Jod be-

freit und mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung zur Entfernung der sauren Bestandteile geschüttelt. Im Äther hätten sich die neutralen Bestandteile: also etwa entstandenes Lacton und Camphersäureanhydrid, die gegen Carbonatlösung beständig sind, befinden müssen. Erhalten wurden 0,1 g eines neutralen Bestandteiles, der weder Lacton noch Anhydrid war, sondern ein verharztes Produkt darstellte.

Aus der Kaliumcarbonatlösung wurden durch Ansäuren und Ausäthern 2 g einer schwach halogenhaltigen Säure herausgearbeitet, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser fast weiß und halogenfrei erschien und den Schmp. 180° zeigte (bei langsamem Erhitzen).

Titration: 0,1219 g und 0,1086 g Säure verbrauchten (13,66) + 0,14 ccm und (11,82) — 0,12 ccm einer Lösung, die 0,00367 g NaOH in 1 ccm enthielt.

Diese Werte stimmen auf Camphersäure. 1 g der erhaltenen Säure wurde unter Erwärmen mit 5 g Acetylchlorid in das Anhydrid übergeführt, das den Schmp. 222° zeigte und mit Camphersäureanhydrid gemischt ebenfalls bei 222° schmolz.

Diese 2 g zurückgebildeter Camphersäure entsprechen einer Ausbeute von 46 %, da 9 g camphersaures Silber 4,34 g Camphersäure ergeben müßten. Die Ausbeuten an Camphersäure schwankten bei den Versuchen zwischen Werten von 46 und 53 %.

0,6 g der wiedergewonnenen Camphersäure wurden in der Kälte mit Acetylchlorid behandelt. In dem Fall wird nur die cis-Säure in das Anhydrid übergeführt, während die trans-Säure unverändert bleibt und durch Ausziehen mit Natriumcarbonatlösung nachgewiesen werden kann.[1]) Obige 0,6 g wurden quantitativ in das Anhydrid übergeführt, sie waren also reine cis-Säure wie das Ausgangsmaterial. Trotz dieser für die Lactonbildung günstigen Stellung der Carboxylgruppen war nicht die geringste Menge Lacton entstanden.

Der Rückstand der Soxhletextraktion enthielt neben dem Sand nur AgJ und war durch Kohle etwas dunkel gefärbt. Das Ammoniak-lösliche Silberjodat konnte nicht nachgewiesen

[1]) Vgl. Aschan, Ber. 27, 2003 (1894).

werden. Durch Behandeln mit Zink und Essigsäure wurden sowohl Jod wie Silber weitgehend zurückgewonnen.

### Einwirkung von Jod auf das Silbersalz des Campher-säureorthomethylesters (Campher-sek.-tert.-methyl-estersäure).[1])

Dieses Salz findet sich bei Wegscheider erwähnt[2]), der anführt, daß das Ammoniumsalz des Orthoesters (sek.-tert.-Estersäure) mit Silbernitrat einen geringen Niederschlag gebe im Gegensatz zum Alloesterammoniumsalz (tert.-sek.-Estersäure), aus dem mit $AgNO_3$ ein starker Niederschlag entstehe. Ich habe[3]) durch Umsetzung der Natriumsalze mit Silbernitrat die Silbersalze der beiden sauren Ester dargestellt.

Der zur Umsetzung verwendete Camphersäureorthomethylester (Campher-sek.-tert.-methylestersäure) war bei der Veresterung der Camphersäure mit Methylalkohol und wenig konzentrierter Schwefelsäure neben neutralem Ester entstanden.[4]) Aus heißem Wasser umkrystallisiert, zeigte er den Schmelzpunkt 77—78° in Übereinstimmung mit den Angaben von Brühl und Braunschweig.[5])

Titration: 0,2 g Orthoester verbrauchten (10,2) + 0,1. ± 0,0 ccm einer Lösung, die 0,00391 g NaOH in 1 ccm enthielt.

Um einen gut krystallinischen Niederschlag des Silbersalzes zu erhalten, ließen wir in die Lösung des orthomethylcamphersauren Natriums (campher-sek.-tert.-methylestersaures Natrium, gewonnen durch Titration des freien Esters mit NaOH-Lösung unter Zusatz von Phenolphtalein als Indicator) unter heftigem Turbinieren tropfenweise eine Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Silbernitrat zufließen. Das Silbersalz des Esters fiel feinpulvrig aus und konnte nach Stehen

---

[1]) Über die beiden Reihen saurer Ester der Camphersäure vgl. Ber. **26**, 289 (1893). In der ortho-Reihe ist die sekundär stehende, in der allo-Reihe ist die tertiär stehende Carboxylgruppe verestert (vgl. J. Bredt, dies. Journ. **84**, 788 (1911) Anm. und **95**, 73 (1917) Anm.

[2]) Wien. Monatsh. **20**, 685 (1899).

[3]) Unter Mitarbeit von Herrn Gruber.

[4]) Wegscheider, a. a. O. daselbst auch ältere Angaben über die Gewinnung des Neutralesters.

[5]) Ber. **25**, 1808 (1892).

über Nacht leicht abgesaugt werden. Aus der Mutterlauge schied sich nach dem Einengen im Vakuum noch eine kleine Menge ab. Das Silbersalz wurde im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Es ist in Wasser und Alkohol etwas löslich und färbt sich unter Einwirkung des Lichtes.

Analyse: 0,3006 g gaben 0,1010 g Ag.

$C_{11}H_{17}O_4Ag$, gefunden für Ag (33,58) + 0,02 %.

Den Camphersäureallomethylester (Campher-tert.-sek.-methylestersäure) gewannen wir durch partielle Verseifung des Neutralesters), den wir in guter Ausbeute aus camphersaurem Natrium und Dimethylsulfat[1]) hergestellt hatten. Schmp. 87°.[2]) Das Silbersalz ließ sich in der gleichen Weise wie beim Orthoester angeführt gewinnen.

4 g orthomethylcamphersaures Silber (campher-sek.-tert.-methylcamphersaures Silber) wurden mit 1,6 g Jod und 10 g feinem Sand unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit gemischt, gepulvert und im Schießrohr eine Stunde auf 150 bis 160° erhitzt. Dann war alles Jod umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde, wie beim camphersauren Silber beschrieben, im Soxhlet mit Äther extrahiert und in neutrale und saure Bestandteile getrennt. Erhalten: 0,5 g neutrale und 1,85 g saure Substanzen.

Der neutrale Körper war in der Hauptmenge Camphersäureanhydrid, Schmp. 221°, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Nebenbei war eine Spur eines Esters entstanden (Camphersäuredimethylester?), der nur durch den aromatischen Geruch wahrgenommen werden konnte.

Der saure Bestandteil des Reaktionsgemisches hat sich als Orthomethylcamphersäureester (Campher-sek.-tert.-methylestersäure) erwiesen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser zeigte er den Schmp. 77—78° wie das Ausgangsprodukt für die Darstellung des Silbersalzes.

Aus dem umgesetzten Jod war nur Jodsilber entstanden.

---

[1]) Nach D.R.P. Kl. 12, Gruppe 25, Nr. 189840 (1907) und Nr. 196152 (1908) der Riedel-A.-G. Berlin.

[2]) Vgl. Brühl u. Braunschweig, a. a. O.

# Über die Isomerie und Polymerie der Salicylide.

Von

**Richard Anschütz.**

(Eingegangen am 1. September 1922.)

Das Lacton der Salicylsäure, $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]O\end{cases}$, ist nicht bekannt, und scheint nicht existenzfähig zu sein. Dagegen hat man nicht weniger als vier Polymere des hypothetischen Salicylsäurelactons erhalten, die man unter dem Begriff der Salicylide zusammenfaßt. Es sind dies das $\alpha$-Disalicylid oder Salosalicylid, das $\beta$-Disalicylid, das Tetrasalicylid und das Polysalicylid.

Vergleicht man die Salicylsäure mit der Milchsäure, so entspricht dem Lactid, dem cyclischen Doppelester der Milchsäure, von diesen vier Salicyliden das $\alpha$-Disalicylid. Obgleich die Konstitution der drei anderen Salicylide noch nicht sicher festgestellt ist, scheint es mir doch bei der Wichtigkeit der Frage angemessen, die Bildungsweisen der Salicylide, ihre genetischen Beziehungen zueinander und ihre Umwandlungsreaktionen zusammenzustellen. Es sind dies im Verein mit den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen die Tatsachen, über die man für die Ermittelung der Konstitution der Salicylide verfügt. Bei dieser Betrachtung wird sich ergeben, worin die Schwierigkeiten der zu lösenden Aufgabe bestehen.

## Bildungsweisen und genetische Beziehungen der vier Salicylide.

Zuerst sind Tetrasalicylid und Polysalicylid bekannt geworden, die ich[1]) beim Studium der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf eine heiße Lösung von Salicylsäure in Toluol

[1]) Ann. Chem. **273**, 73 (1893).

oder Xylol (4)[1]) erhielt. Viel später fanden Alfred Einhorn und Hermann Pfeiffer[2]) ein drittes Salicylid bei der Einwirkung von Phosgen auf eine abgekühlte Lösung von Salicylsäure in Pyridin (3), für das ich den Namen $\beta$-Disalicylid vorschlug, nachdem mir[3]) vor einigen Jahren bei der Destillation von Acetylsalicylsäure oder Aspirin unter vermindertem Druck neben $\beta$-Disalicylid das lang gesuchte, dem Lactid entsprechende, von mir $\alpha$-Disalicylid genannte Isomere in die Hände gefallen war (8). Kurz darauf zeigte Schroeter[4]), daß sich das $\alpha$-Disalicylid auch beim Erhitzen einer Lösung von O-Salicoylsalicylsäure oder o-Diplosalchlorid in Benzol mit Diäthylanilin bildet und nannte es Salosalicylid. Neuerdings untersuchte ich im Verein mit Herrn cand. chem. Heinrich Kuckerts das nach der Methode von Richard Wolffenstein[5]) bereitete Salicoylchlorid auf sein Verhalten beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck, wobei wir Tetrasalicylid und wenig Polysalicylid erhielten (5). Als wir Salicoylchlorid, in Benzol gelöst, mit Diäthylanilin erhitzten, ließ sich durch Umkrystallisieren der Reaktionsprodukte aus Chloroform die Bildung von $\alpha$-Disalicylid feststellen (2).

Wie aus Aspirin (8), so wird auch aus Acetylsalicylsäureanhydrid oder Aspirinanhydrid (9), aus Salicylsäurephenylester oder Salol (10), aus O-Salicoylsalicylsäurechlorid oder o-Diplosalchlorid (11), aus O-Acetyl-O-salicoylsalicylsäure oder O-Acetyl-o-diplosal (12), aus Tetrasalicylid (13), aus Polysalicylid (14), aus reinem $\alpha$-Disalicylid (6) und aus reinem $\beta$-Disalicylid (7) bei der Destillation unter vermindertem Druck ein Gemenge von $\alpha$- und $\beta$-Disalicylid erhalten, in dem das $\alpha$-Disalicylid überwiegt.

Das folgende Schema gibt eine Übersicht über die Bildungsweisen und genetischen Beziehungen der vier Salicylide.

---

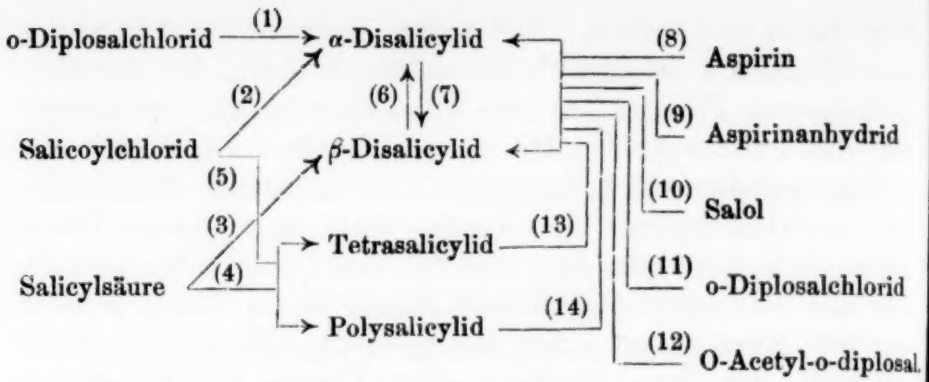
[1]) Die eingeklammerten Zahlen hinter den Reaktionen beziehen sich auf das Schema der Bildungsweisen und genetischen Beziehungen der Salicylide.

[2]) Ber. 34, 2951 (1901).

[3]) Ber. 52, 1875 (1919).

[4]) Ber. 52, 2224 (1919).

[5]) Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation von P. Friedländer, 12, 667; D. R. P. Nr. 284161 (1915).




Zu diesen Reaktionen möchte ich bemerken, daß die Bildung von α-Disalicylid am glattesten aus o-Diplosalchlorid mittels Diäthylanilin (1) erfolgt. Bei der Entstehung von α-Disalicylid aus Salicoylchlorid mittels Diäthylanilin (2) tritt wahrscheinlich o-Diplosalchlorid als Zwischenprodukt auf.

Bei allen diesen Reaktionen finden sich stets neben den krystallisierten Salicyliden größere oder geringere Mengen nicht krystallisierender Nebenprodukte, wohl verwickelt zusammengesetzte Gemische noch höhermolekularer Salicylide.

Tetrasalicylid und Polysalicylid entstehen nicht nur aus Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid (4), sondern auch aus Salicoylchlorid beim Erhitzen (5). Da nun sowohl Tetrasalicylid als Polysalicylid bei der Destillation unter vermindertem Druck ein Gemisch von α- und β-Disalicylid (13, 14) gaben, so könnte man annehmen, daß bei den Reaktionen (8, 9, 10, 11 und 12) das Gemisch von α- und β-Disalicylid der Zersetzung von zunächst auftretendem Tetra- und Polysalicylid seine Entstehung verdankt.

Umwandlungsreaktionen der Salicylide. Sämtliche Salicylide gehen beim Kochen mit Alkalilauge in salicylsaure Alkalisalze, durch Erhitzen mit Phenol und mit Anilin quantitativ in Salol und in Salicylsäureanilid über.

Bei weitem am reaktionsfähigsten ist das α-Disalicylid, nur bei ihm ist es leicht, eine halbseitige Aufspaltung zu erzielen. Beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° geht das α-Disalicylid in o-Diplosalmethylester über, während keines der drei anderen Salicylide unter diesen Reaktionsbedingungen von Methylalkohol angegriffen wird. Man kann z. B. in einem Gemisch von α- und β-Disalicylid die darin enthaltene Menge

$\beta$-Disalicylid durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° bestimmen. Kocht man $\alpha$-Disalicylid mit Eisessig, so geht es in o-Diplosal über. Konzentrierte Schwefelsäure wandelt das $\alpha$-Disalicylid in Salicylsäure, konzentrierte Salpetersäure in Nitrosalicylsäure um.

Noch leichter wie diese Reagenzien wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak, Anilin, p-Toluidin, p-Phenetidin auf $\alpha$-Disalicylid ein, indem O-Diplosalamid, -anilid, -p-toluidid und -p-phenetidid entstehen. Wendet man statt der äquimolekularen Menge Ammoniak einen Überschuß an, so wird das zunächst entstandene o-Diplosalamid in das isomere Disalicoylimid umgelagert, das sich mit Ammoniak zu einer höchst kennzeichnend gefärbten, kanariengelben Ammoniumverbindung vereinigt.

Das $\beta$-Disalicylid wird von Anilin und von p-Toluidin bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroformlösung nicht angegriffen. Leitet man dagegen Ammoniak in eine Chloroformlösung von $\beta$-Disalicylid ein, so entsteht, auch wenn beide Substanzen in äquimolekularen Mengen aufeinander einwirken, die kanariengelbe Ammoniumverbindung des Disalicoylimides.

Tetrasalicylid, das mit Chloroform die Verbindung $C_{28}H_{16}O_8.2CHCl_3$ bildet, hat Schroeter durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure wahrscheinlich in Acetyltetrasalicylsäure und durch Salpetersäure in Nitrobenzol wahrscheinlich in Nitrotetrasalicylsäure halbseitig gespalten, während mit einem Gemisch konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure ein Nitrosalicylid entstand. In alkoholischer Lösung wird das Tetrasalicylid durch geringe Mengen Natriumalkoholat in 4 Moleküle Salicylsäure zerlegt.

## Konstitution der Salicylide.

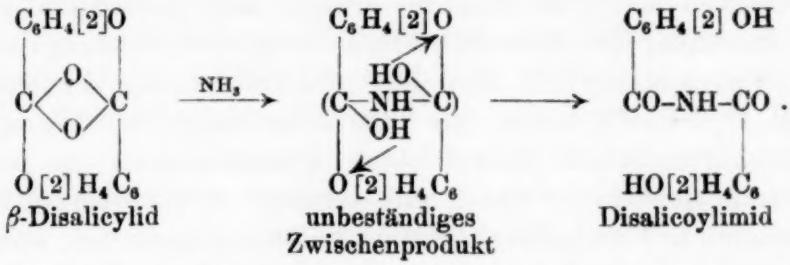
I. $\alpha$-Disalicylid. Die Gefrierpunktserniedrigung der Phenollösung (Anschütz und Jansen), sowie der Nitrobenzollösung des $\alpha$-Disalicylides (Schroeter), ebenso die Siedepunktserhöhung seiner Nitrobenzollösung (Schroeter) stimmten auf die Formel $C_{14}H_8O_4$.

Die halbseitige Aufspaltung des $\alpha$-Disalicylides mit Methylalkohol, Eisessig, Ammoniak, Anilin, p-Toluidin und p-Phenetidin in die entsprechenden Abkömmlinge der O-Salicoylsalicyl-

säure oder des o-Diplosals, sowie seine Bildung aus dem o-Diplosalchlorid beweisen, daß das $\alpha$-Disalicylid, der dem Lactid entsprechende cyclische Doppelester der Salicylsäure ist.

II. $\beta$-Disalicylid. Die Gefrierpunktserniedrigung in Phenol und die Siedepunktserhöhung in Benzol gaben für $\beta$-Disalicylid auf die Formel $C_{14}H_8O_4$ stimmende Werte (Einhorn und Pfeiffer).

Dagegen hat sich eine halbseitige Aufspaltung des $\beta$-Disalicylides bis jetzt nicht erreichen lassen, stets entstanden Salicylsäureabkömmlinge. Am leichtesten, wenn auch langsamer als auf $\alpha$-Disalicylid, wirkt Ammoniak in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur auf $\beta$-Disalicylid ein, wobei Disalicoylimidammonium auftritt, ohne daß sich wie bei dem $\alpha$-Disalicylid das o-Diplosalamid als Zwischenprodukt der Reaktion festhalten läßt. Mit der von mir früher schon befürworteten Formel für das $\beta$-Disalicylid ließe sich das verstehen, wenn man seine Umsetzung mit Ammoniak im Sinne folgenden Schemas auffaßt:




III. Tetrasalicylid. In einer zurzeit ganz unerklärlichen Weise weichen die Ergebnisse der kryoskopischen von denen der ebullioskopischen Bestimmung des Molekulargewichtes des Tetrasalicylides ab. Die Schmelzpunkterniedrigung in Phenol (Anschütz und Schroeter[1]) und in Nitrobenzol (Schroeter und Eisleb[2]) gaben auf die Formel $C_{28}H_{16}O_8$, die Siedepunktserhöhung in Nitrobenzol und in Chloroform (Wintgen[2]) auf die Formel $C_{14}H_8O_4$ stimmende Werte. Nachdem $\alpha$- und $\beta$-Disalicylid bekannt geworden waren, schien es möglich, daß das Tetrasalicylid, aus dem durch Erhitzen unter vermindertem Druck $\alpha$- und $\beta$-Disalicylid entstehen, bei den ebullio-

[1]) Ann. Chem. **273**, 98 (1893).
[2]) Ann. Chem. **367**, 164 (1909).

skopischen Molekulargewichtsbestimmungen vielleicht in zwei Moleküle, $\alpha$- oder $\beta$-Disalicylid, vorübergehend zerfällt. Allein das ist sicher nicht der Fall, da, wie ich im Verein mit Herrn Carl Riepenkröger feststellte, beim Einleiten von Ammoniakgas in die kochende Chloroform- oder Nitrobenzollösung des Tetrasalicylides kein durch seine kanariengelbe Ammoniumverbindung gekennzeichnetes Disalicoylimid auftritt; das Tetrasalicylid bleibt anscheinend unverändert.

Trotzdem möchte ich die früher von mir und Schroeter[1]) aufgestellte cyclische Formel für das Tetrasalicylid noch nicht völlig aufgeben, da Schroeter[2]) das Tetrasalicylid wahrscheinlich in Acetyltetrasalicylsäure und in Nitrotetrasalicylsäure gespalten hat.

IV. Polysalicylid besitzt von den vier Salicyliden den höchsten Schmelzpunkt und ist in den zu Molekulargewichtsbestimmungen verwendbaren Lösungsmitteln so wenig löslich, daß bis jetzt sein Molekulargewicht nicht bestimmt werden konnte.

Die Entscheidung über die Strukturformel des Tetrasalicylids und des Polysalicylids wird vielleicht auf dem von Schroeter für das $\alpha$-Disalicylid mit Erfolg eingeschlagenen Wege durch Synthese aus geeigneten höhermolekularen o-Depsidchloriden mit Diäthylanilin herbeigeführt werden können.

Schroeter faßt dagegen das Tetrasalicylid als „Polymolekül“ auf. „Denn“ sagt er, „ein solcher 16gliedriger Ring dürfte gegen aufspaltende Reagenzien nicht beständiger sein, als der achtgliedrige des Salosalicylids, wie er sich tatsächlich in hohem Grade erweist[3])“. Das Ausbleiben oder schwerere Eintreten der beim $\alpha$-Disalicylid so leicht eintretenden halbseitigen Spaltungsreaktionen könnte nach meiner Meinung bei den zwei hochmolekularen Salicyliden durch intramolekulare Nebenbindungen von nicht zu vernachlässigender Stärke verursacht sein. Jedenfalls hat man bei homologen und substituierten Salicyliden in der leichten Aufspaltung zu entsprechenden o-Diplosalen ein Mittel, um zu entscheiden, ob sie $\alpha$-Disalicylidabkömmlinge sind.

[1]) Ann. Chem. 273, 100 (1893).
[2]) Ber. 52, 2232 (1919).
[3]) Ber. 52, 2236 (1919).

Schroeter[1]) vergleicht die Salicylidpolymerie mit der Ketenpolymerie und sieht in dem dimeren Keten ein Polymolekül. Staudinger[2]) hält dagegen das dimere Keten für 1,3-Cyclobutandion. Chick und Wilsmore[3]), die Entdecker des dimeren Ketens fanden, daß alle Reaktionen im Verein mit der Molekularrefraktion sich am besten verstehen lassen, wenn man es als Acetylketen, Keten der Acetessigsäure, $CH_3CO.CH=CH_2$, auffaßt. Sie kamen von dieser Ansicht erst ab, als sie durch Anlagerung von Brom an das dimere Keten, statt des aus Acetylketen zu erwartenden $\alpha$-Brom-das $\gamma$-Bromacetessigsäurebromid erhielten.[4]) Sie zogen daraus den Schluß, daß in dem dimeren Keten das 1,3-Cyclobutandion vorliege. Ich halte diesen Schluß bei der Leichtigkeit, mit der $\alpha$-Bromacetessigester durch Spuren von Bromwasserstoff sich nach A. Hantzsch[5]) in $\gamma$-Bromacetessigester umlagert, nicht für zwingend. Warum sollte sich nicht ebenso leicht das $\alpha$-Bromacetessigsäurebromid durch Bromwasserstoff, der bei seiner Darstellung sicher auftritt, in $\gamma$-Bromacetessigsäurebromid umlagern. Die Bildung des tetrameren Ketens, der Dehydracetsäure, läßt sich ungezwungener mit der Acetylketen-, als mit der 1,3-Cyclobutandion-formel des dimeren Ketens erklären. Sieht man aber in dem dimeren Keten das 1,3-Cyclobutandion, so würde es in seinen halbseitigen Aufspaltungsreaktionen ein Gegenstück zum $\alpha$-Disalicylid sein.

Bonn, den 6. September 1922.

---

[1]) Ber. 52, 2236 (1919).
[2]) Ber. 53, 1085 (1920).
[3]) Journ. Chem. Soc. 93, 946 (1908).
[4]) Journ. Chem. Soc. 97, 1978 (1910).
[5]) Ber. 27, 355, 3168 (1894).

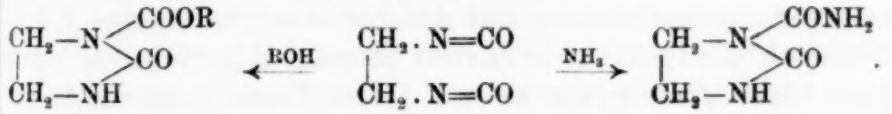
# Über die spontane Zersetzung des Cyanessigsäurechlorids.

Von

**G. Schroeter** und **Chr. Seidler.**

(Eingegangen am 2. September 1922.)

In weiterer Verfolgung der von G. Schroeter aufgefundenen Bildung von Isocyansäureestern aus Carbonsäurechloriden mit Natriumazid[1]) sind schon vor längerer Zeit auch die Dicarbonsäurechloride für diese Reaktion verwendet worden. Es zeigte sich, daß Bernsteinsäurechlorid in Benzollösung mit 2 Mol Natriumazid das bis dahin noch unbekannte Diisocyanat des Äthylendiamins $OC{=}N.CH_2.CH_2.N{=}CO$ liefert. Dieses Äthylendiisocyanat gibt mit Alkoholen, Phenolen und Aminen nicht die von Curtius aus Bernsteinsäurediazid durch Kochen mit Alkoholen erhaltenen Äthylendiurethane[2]) und Äthylendiharnstoffe, sondern es reagiert nur 1 Mol der Alkohole bzw. Amine mit dem Diisocyanat unter Bildung cyclischer Äthylenallophansäureester bzw. Äthylenbiurete[3])




Diese Beobachtungen legten nahe die höheren und niederen Homologen des Bernsteinsäurechlorids, wie Malonylchlorid, Glutarylchlorid usw. den gleichen Umsetzungen zu unterwerfen.

In den Rahmen dieses Versuchsplanes wurde nun auch das Chlorid der Cyanessigsäure einbezogen. Dieses Chlorid ist im Schrifttum von **Mulder** beschrieben[4]), jedoch offenbar nur sehr oberflächlich untersucht worden.

---

[1]) Ber. **42**, 3356 (1909).

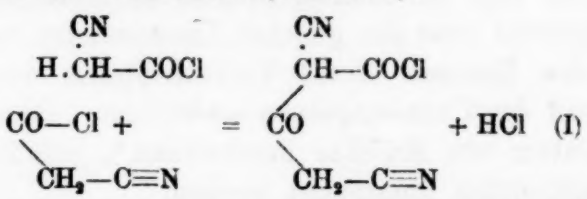
[2]) Dies. Journ. [2] **52**, 221 (1895).

[3]) Nußhag, Inaug.-Diss. zur Erlang. d. W. eines Dr. med. vet., Berlin 1913.

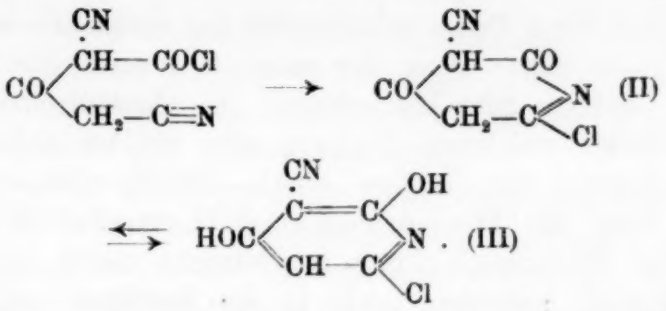
[4]) Bull. soc. chim. [2] **29**, 533 (1878).

Denn als der eine von uns (Schr.) vor einigen Jahren größere Mengen dieses Cyanacetylchlorids herstellte und unter stark vermindertem Druck zu destillieren versuchte, trat eine außerordentlich heftige Zersetzung ein, bei welcher Stopfen und Thermometer aus dem Fraktionskolben herausgeschleudert wurde und eine gewaltige Dampfwolke das Laboratorium erfüllte. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt diese Selbstzersetzung des Cyanessigsäurechlorids allmählich ein und nimmt, wenn man mit größeren Mengen des Chlorids arbeitet und nicht durch Kühlung die spontane Erwärmung hintanhält, auch dann heftige Formen an unter Ausstoßung großer Mengen von Dämpfen. Mildert man die Selbstzersetzung durch geeignete Kühlung, so wird nur eine geringe Menge HCl abgespalten, sonstige Gase wie Blausäure, Kohlenoxyd, waren nicht nachzuweisen. Das leichtflüssige, hellgelbe Chlorid wird dabei in ein mehr oder weniger dunkles, zähflüssiges Harz verwandelt. Unverändertes Cyanacetylchlorid ist aus diesem Harz nicht oder nur in sehr geringer Menge mit Äther, worin das Harz schwer löslich ist, zu extrahieren. In heißem Wasser ist das Harz bis auf einen geringen, gelbbraunen, amorphen Pulverrückstand löslich, und beim Erkalten der wäßrigen Lösung erscheinen Krystalle, die mit Tierkohle entfärbt farblose lange Nadeln bilden.

Dieser krystallinische Körper ist den Analysen, der Molekulargewichtsbestimmung und den Umsetzungen zufolge 1,3,5-Dioxychlornicotinsäurenitril (Formel III). Seine Bildung kann folgenderart erfolgt sein: 1. Durch Vereinigung von 2 Mol Cyanacetylchlorid unter Abspaltung von HCl entsteht Cyanacetondicarbonchloridsäurenitril (Formel I):



2. Aus dem Cyanacetondicarbonchloridsäurenitril bildet sich unter Ringschluß, wie in analogen, ähnlichen Fällen schon häufiger beobachtet, die desmotrope (Keto-)Form (Formel II) des Dioxychlornicotinsäurenitrils, welche sich in letzteres Formel III) umlagert:



(II)

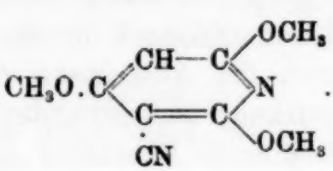


(III)

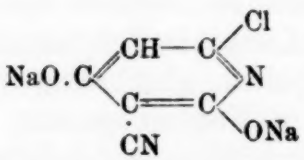
Der Beweis für die Struktur des 1,3,5-Dioxychlornicotinsäurenitrils wurde, abgesehen von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung folgenderart erbracht:

Durch Titration in wäßriger Lösung mit n/10-Lauge und Phenolphtalein erweist sich die Substanz als einbasische Säure; dagegen erhält man mit überschüssiger stärkerer Natronlauge ein Dinatriumsalz, das sich krystallinisch abscheidet. Das Chlor erscheint zunächst als ziemlich fest gebunden: erst beim Erhitzen mit starker Lauge im Bombenrohr bei etwa 170 bis 180° wird es abgespalten, gleichzeitig wird die Hälfte des Stickstoffs als $NH_3$ in Freiheit gesetzt. Ob hierbei, wie zu erwarten, 1,3,5-Trioxypyridin oder 1,3,5-Trioxynicotinsäure entsteht, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Löst man das Dioxychlornicotinsäurenitril in konzentrierter Schwefelsäure, so wird es nach längerem Digerieren in einen neuen Körper verwandelt, welcher den Analysen zufolge das entsprechende Amid, also 1,3,5-Dioxychlornicotinsäureamid ist.

Wird die alkalische Lösung des Dioxychlornicotinsäurenitrils mit Dimethylsulfat geschüttelt, so entsteht, auch bei Überschuß von Dimethylsulfat, ein Monomethyläther, der sich wiederum in alkoholischer Lösung als einbasische Säure titriert, und dessen Natriumsalz beim Kochen mit Dimethylsulfat in Xylollösung 1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril liefert. In diesem letzteren läßt sich durch Erwärmen mit Natriumalkoholatlösung leicht das Chlor durch Methoxyl ersetzen unter Bildung von 1,3,5-Trimethoxynicotinsäurenitril



Durch diese Daten scheint uns der Strukturbeweis sicher geliefert zu sein. Denn der saure Charakter der Substanz, welche zudem mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensiv violettrote Färbung gibt, erklärt sich aus dem Vorhandensein der Gruppe —CO—CH(CN)—CO— im Ring (wenn man die Desmotropieformel II in der S. 167 entwickelten Bildungsgleichung in Betracht zieht); eine solche Gruppe wird besonders leicht in die Enolform —CO—C(CN) =C(OH)— umgelagert und damit acid werden. Aber auch die andere CO-Gruppe, welche ihrerseits noch einer Gruppierung —CO—$CH_2$—C$\langle^{Cl}_{N}$ (siehe oben Formel II) angehört, wird, wenn auch in schwächerem Maße als in der ersteren Gruppierung, zur Enolisierung neigen; dem im krystallisierten Zustande erhaltenen Dinatriumsalz des Nitrils wird daher die Formel

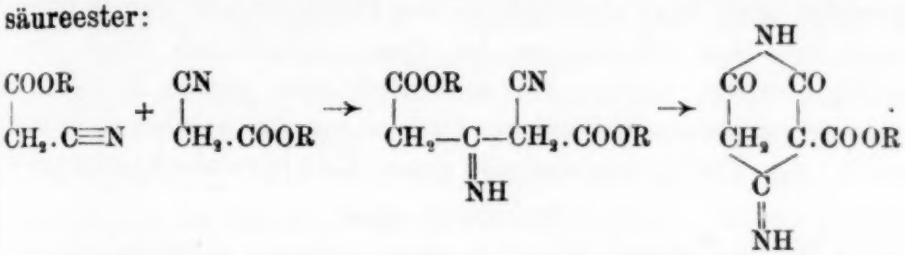



zukommen, es wird dieses Salz aber in verdünnter Lösung zur Hydrolyse neigen, so daß sich das Nitril in verdünnter Lösung nur einbasisch titriert und auch in wäßrig-alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat stets nur der Monomethyläther entsteht. Mit Eisenchlorid gibt aber auch dieser Monomethyläther noch Rotfärbung, er titriert sich in alkoholischer Lösung noch scharf als einbasische Säure und liefert mit Natriumalkohol noch ein krystallinisches Mononatriumsalz, das in nicht hydrolysierenden Lösungsmitteln mit Dimethylsulfat das 1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril liefert. Das Chlor endlich, einer Gruppierung C$\langle^{Cl}_{N}$ im Ring angehörend, ist besonders in dem Dimethyläther, der an sich kein Alkali mehr aufnehmen kann, in normaler Weise glatt durch Methoxyl ersetzbar. Die Nitrilgruppe schließlich ist einmal durch die Umwandlung mittelst Schwefelsäure in das Dioxychlornicotinsäureamid, sowie durch die Abspaltung von 1 Mol $NH_3$ bei energischer Alkalieinwirkung als vorhanden erwiesen.

Der basisch-salzbildende Charakter des Pyridinrings ist

freilich in dem starksauren Dioxychlornicotinsäurenitril ganz in den Hintergrund getreten und ist auch in dem Dimethoxychlor- und dem Trimethoxynicotinsäurenitril infolge der Häufung der Substituenten nur schwach entwickelt.

Übrigens ist die Neigung von Cyanessigsäurederivaten zur Pyridinringbildung schon in anderen Fällen beobachtet worden. Nach Bacon, Remfry und Thorpe kondensiert sich Natriumcyanessigester in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade[1]) zu Cyaniminoacetondicarbonsäureester, und die aus diesem durch Verseifen entstehende Estersäure zu Glutazincarbonsäureester:



Indessen liegen, wenn man dieses letztere Reaktionsschema mit dem oben für das Cyanessigsäurechlorid aufgestellten vergleicht, im Falle des Cyanessigesters die Verhältnisse doch wesentlich anders, besonders fehlt auch bei der Chloridkondensation die Wirkung eines Kondensationsmittels, wie beim Cyanessigester das Natrium. Wir haben oben schon darauf hingewiesen, daß man zwar bei dem S. 166, 167 aufgestellten Bildungsschema des Dioxychlornicotinsäurenitrils aus Cyanacetylchlorid in erster Phase eine HCl-Abspaltung annehmen müsse, daß aber ein Entweichen von **HCl** bei der milden Selbstzersetzung des Chlorids nur in sehr geringer Menge stattfindet. Dementsprechend ist auch das Dioxychlornicotinsäurenitril nicht das einzige Produkt dieser intermolekularen Kondensation; es entsteht in einer Ausbeute von 45 bestenfalls 55% des Gewichtes des Cyanacetylchlorids. Daneben bilden sich in Wasser viel leichter lösliche und schwieriger krystallisierbare Substanzen, welche beim Eindampfen der wäßrigen Lösung ihren Chlorgehalt größtenteils als HCl verlieren und anderseits gleichfalls saurer Natur sind[2]), indem sie z. T. kry-

[1]) Journ. Chem. Soc. 85, 1736 (1904).

[2]) Es wurde eine in Äther lösliche Säure, anscheinend eine Dicarbonsäure, schon isoliert.

stallisierende Ba-, Cu-, Ag- usw. Salze bilden. Die Untersuchung dieser Substanzen ist noch nicht beendet, weshalb eingehendere Betrachtungen über ihre mögliche Struktur verfrüht wären.

Aber man kann schon jetzt von der gesamten Selbstzersetzung des Cyanacetylchlorids etwa folgendes Bild entwerfen: Cyanacetylchlorid zerfällt in erster Phase in HCl und Cyanketen $N\equiv C-CH=C=O$. Ein solcher Zerfall ist begreiflich, da ja viele Carbonsäurechloride zum Zerfall in Ketene neigen (vgl. die Arbeiten von Wedekind, Staudinger u. a. m.), der freilich meist durch Einwirkung tertiärer Amine hervorgerufen wird, hier aber infolge der Beweglichkeit der Wasserstoffatome der $CH_2$Gruppe des Cyanacetylchlorids schon freiwillig eintritt. Infolge der vermutlich sehr großen Molekularvalenzen des monomolekularen Cyanketens, für welches vielleicht auch die Desmotropieformel eines Kohlensuboxydimides

$$HN=C=C=C=O$$

in Betracht kommt, werden sich aber die Cyanketenmoleküle alsbald polymerisieren und auch in verschiedener Art mit HCl-Molekülen vereinigen: 2 Mol Cyanketen könnten mit einem Mol HCl ein Trimolekül liefern, welches durch innere Kondensation das Dioxychlornicotinsäurenitril bildet, während sich ein anderer Teil der Cyanketenmoleküle mit mehr HCl-Molekülen vereinigt, etwa dem Schema entsprechend:

$$6\,N\equiv C-CH_2-C\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix} \longrightarrow 6\,N\equiv C-CH=CO + 6\,HCl$$

$$6\,N\equiv C-CH=CO + 6\,HCl \begin{cases} \longrightarrow 2(N\equiv C-CH=CO)_2.HCl \longrightarrow 2\,C_6H_3N_2O_3Cl \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{Chlordioxynicotinsäurenitril} \\ \longrightarrow (N\equiv C-CH=CO)_2.4\,HCl \longrightarrow \text{leicht lösliche} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{Kondensationsprodukte.} \end{cases}$$

Wir hoffen, bald über die chlorreicheren Produkte der Zersetzung des Cyanacetylchlorids klarere Vorstellungen zu gewinnen und wollen dann auch die Homologen des Cyanacetylchlorids, $\alpha$-Cyanpropionsäurechlorid usw., darstellen und untersuchen, ob sich hier allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten für diese interessante spontane Zerfallreaktionen aufstellen lassen.

## Versuche.

1. Cyanessigsäure. Cyanessigsaures Natrium, aus chloressigsaurem Natrium und Cyankalium in üblicher Weise gewonnen, wird in Äther verteilt, mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure zerlegt, das Kaliumchlorid abgesaugt, mit Äther gewaschen, und die Cyanessigsäure der wäßrigen Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther völlig entzogen. Die mit $CaCl_2$ getrocknete Ätherlösung hinterläßt nach Abdestillieren des Äthers und Entfernen der letzten Äther- und Feuchtigkeitsreste im Vakuumexsiccator über $P_2O_5$ die Cyanessigsäure in krystallinischem Zustande und mit einem Gehalte an reiner $CN.CH_2.COOH$ von etwa 98%; Ausbeute 78—80% der Theorie (z. B. aus 130 g $ClCH_2COOH$ 95 g $CNCH_2COOH$). Zur völligen Reinigung kann die rohe Cyanessigsäure im Hochvakuum destilliert werden, aus 4,4 g roher Cyanessigsäure wurden unter 0,15 mm Druck bei 106—108° destillierende reine Cyanessigsäure vom Schmp. 66° in einer Ausbeute von 3,2 g als farbloser Krystallkuchen erhalten. Aber bei Destillationsversuchen mit mehr als 5 g Rohsäure zersetzte sich bereits ein größerer Teil unter Bildung schwer flüchtiger Harze noch unbekannter Zusammensetzung. Auch durch Umkrystallisieren aus Essigester–Benzol kann man die rohe Cyanessigsäure weiter reinigen, jedoch ist auch dieses Verfahren mit Verlusten verbunden, und für die Darstellung des Cyanessigsäurechlorids erwies sich eine weitere Reinigung der Säure als überflüssig, da durch die geringen Beimengungen der rohen Cyanessigsäure Ausbeute und Reinheit des Chlorids wenig beeinflußt werden.

2. Cyanacetylchlorid. 39 g rohe Cyanessigsäure werden in 350 ccm trockenem Äther gelöst und mit 100 g Phosphorpentachlorid allmählich versetzt, nach Beendigung der Reaktion (die abgespaltene HCl bleibt größtenteils im Äther gelöst) der Äther unter gewöhnlichem Druck, das entstandene Phosphoroxychlorid unter stark vermindertem Druck (Kühlung der Vorlage mit Eis–Kochsalz) abdestilliert. Das Cyanacetylchlorid hinterbleibt als gelbliches, leichtflüssiges Öl in einer Ausbeute von 47,2 g (99,5% der Theorie). Es wurde analysiert durch Hydrolyse mit Wasser und Titration der H- und Cl-Ionen:

0,5304 g brauchten nach der Zersetzung 100,3 ccm n/10-NaOH.
0,5304 g „ „ „ Neutralisation 50,0 ccm n/10-$NO_3Ag$.

| Berechnet für $C_3H_2NOCl$: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| Mol.-Gew. 103,5 | 105 | 106. |

3. Selbstzersetzung des Cyanacetylchlorids. 45,6 g Cyanacetylchlorid wurden in einer geräumigen Saugflasche, die mit $CaCl_2$-Rohr und gewogener Wasservorlage verbunden war, unter Kühlung mit Eiswasser und schließlich Leitungswasser 2 Tage sich selbst überlassen. Es hatten sich während dieser Zeit nur 0,2 g HCl abgespalten. Der zähflüssige, harzartige, braungelbe Zersetzungsrückstand wurde in 300 ccm heißem Wasser aufgenommen, wobei bis auf einige braune Flocken alles in Lösung ging. Beim Erkalten schieden sich 20 g gelbgefärbte Krystalle ab, von denen nach Einengen und Abkühlen der Mutterlauge noch 1 g erhalten wurde, also zusammen 46% des Gewichtes des Cyanacetylchlorids. Beim völligen Einengen der wäßrigen Mutterlauge unter vermindertem Druck gingen mit dem Wasser 8,6 g HCl über, und es hinterblieben rund 15 g eines nicht krystallisierenden gelbbraunen, zähflüssigen, in Wasser leicht, in Äther etwa zur Hälfte löslichen Öles.

Wird die im theoretischen Teil dargelegte Zersetzung des Cyanacetylchlorids im Sinne der Gleichung

$$6\,NC.CH_2.COCl = 2\,C_6H_3N_2O_2Cl + C_6H_2N_2O_2.4\,HCl$$

angenommen, so sollten von dem krystallinischen Körper 1, dem Dioxychlornicotinsäurenitril, 25 g erhalten werden und von dem das Chlor beim Eindampfen der wäßrigen Lösung leicht als HCl abspaltenden Körper oder Körpergemisch 20,6 g. Sicher enthält das leicht lösliche Öl noch kleine Mengen des krystallinischen Körpers 1, die sich auch daraus abtrennen lassen, aber viel davon kann bei dessen Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser kaum noch vorhanden sein, so daß jene Zersetzungsgleichung nur annähernd gültig ist. Die Mengenverhältnisse werden auch durch kleine Änderungen der Versuchsbedingungen stark beeinflußt, insbesondere entsteht bei nicht genügend gemilderter Zersetzung von den oben erwähnten amorphen, gelbroten, in Wasser unlöslichen Flocken eine größere Menge auf Kosten der Ausbeute an Dioxychlornicotinsäurenitril. Bei besonders milder Zersetzung steigerte sich die Aus-

beute an Dioxychlornicotinsäurenitril, z. B. wurden einmal aus 36,5 g Nitril 19 g des krystallinischen Körpers erhalten.

4. 1,3-Dioxy-5-chlornicotinsäurenitril. Der gelb gefärbte krystallinische Körper wird nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Entfärbungskohle in farblosen feinen Nadeln erhalten, die sich beim Erhitzen auf 187—190° gelbbraun färben und bei höherer Temperatur ohne Schmelzen zersetzen. Die Löslichkeit in Wasser von 20° ist 1:100, in siedendem Wasser 1:9. Der Körper ist auch löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Essigester und kaum löslich in Äther und in Benzol. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid tiefrote Färbung. In Alkalien löst der Körper sich leicht auf und wird durch Säuren unverändert in feinen Nadeln wieder gefällt.

0,2426 g gaben 0,3726 g $CO_2$ und 0,0461 g $H_2O$.
0,2230 g „ 30,8 mm N bei 16° und 760,5 mm.
0,1768 g „ 0,1490 g AgCl.

| Berechnet für $C_6H_3O_2N_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 42,23 | 41,90 % |
| H | 1,77 | 2,13 „ |
| N | 16,42 | 16,30 „ |
| Cl | 20,82 | 20,84 „ . |

I. 0,0948 g in 30,75 g Eisessig gaben Gefr.-Depr. $\Delta = 0{,}075$.
II. 0,2145 g „ 30,75 g „ „ „ $\Delta = 0{,}160$.

| | Berechnet für $C_6H_3O_2N_2Cl$: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| Mol.-Gew. | 170,5 | 161,2 | 170,5 % . |

0,1178 g in wäßriger Lösung brauchten 6,9 ccm n/10-NaOH (Phenolphtalein).

| Berechnet für $C_6H_3O_2N_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Mol.-Gew. | 170,5 | 170,7 % . |

Aus der heißen Lösung des Dioxychlornicotinsäurenitrils in starker (30–35 prozent.) Natronlauge scheidet sich beim Erkalten in wohlausgebildeten, kompakten Krystallen ein wasserhaltiges Dinatriumsalz von der Formel $C_6HO_2N_2ClNa_2.6H_2O$ aus:

0,1166 g Salz, mit Alkohol gewaschen, lufttrocken, verloren bei 115° 0,0390 g $H_2O$.
0,1611 g Salz getrocknet gaben 0,1080 g $SO_4Na_2$.

| Ber. für $C_6HO_2N_2ClNa_2.6H_2O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 33,48 | 33,45 % |
| Ber. für $C_6HO_2N_2ClNa_2$: | | Gefunden: |
| Na | 21,44 | 21,71 % . |

Behufs Abspaltung von Chlor und Ammoniak wurden 3 g Dioxychlornicotinsäurenitril in 10 ccm 20 prozent. Natronlauge 3 Stunden im Bombenrohr auf 170—180° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich ein Na-Salz ausgeschieden, dessen nähere Untersuchung noch aussteht. Der gesamte Inhalt der Bombe, welcher nach Ammoniak roch, wurde in einen Kolben gespült, das $NH_3$ abdestilliert und in n-Salzsäure absorbiert, es wurden durch Titration 0,275 g $NH_3$ gefunden, die Theorie verlangt bei Abspaltung von einem N-Atom als Ammoniak 0,299 g $NH_3$; da kleine Verluste beim Überspülen der Flüssigkeiten wahrscheinlich sind, ist die Übereinstimmung mit der Theorie genügend. Der Destillationsrückstand wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und die Chlorionen titriert; es wurden 0,628 g Cl gefunden, berechnet 0,625 g. Hiernach ist anzunehmen, daß bei dieser Spaltung 1,3,5-Trioxypyridin oder 1,3,5-Trioxynicotinsäure entstanden ist, denn bei eingetretener Ringspaltung hätten 2 Mol. Ammoniak gefunden werden müssen.

Zur Umwandlung des Nitrils in das Amid wurden 3,4 g Dioxychlornicotinsäurenitril in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann 24 Stunden sich selbst überlassen und schließlich mit Wasser gefällt, Ausbeute 3,35 g. In Wasser und Alkohol ist diese Substanz sehr viel schwerer löslich als das Nitril, aus Eisessig läßt sie sich umkrystallisieren. Die Zersetzung beginnt erst bei 220°. Mit Eisenchlorid gibt sie, wie das Nitril in alkoholischer Lösung eine tiefrote Färbung, in Alkalien löst sie sich und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt, jedoch spaltet sie bei längerem Kochen mit Alkalien schon bei gewöhnlichem Druck das Chlor großenteils ab: 0,5235 g gaben nach 2stündigem Kochen mit Natronlauge 0,2864 g AgCl, d. i. 13,53 % Cl, während die Theorie 18,81 % Cl verlangt. Die C, H-Bestimmung ergab auf 1,3-Dioxy-5-chlornicotinsäureamid stimmende Zahlen[1]):

[1]) Das Amid liefert, wie das Nitril, ein krystallinisches Dinatriumsalz; das aus diesem regenerierte Amid lieferte auch scharf stimmende N- und Cl-Zahlen:

0,1217 g gaben 0,0932 g AgCl.
0,1940 g „ 25,2 ccm N bei 15° und 744 mm.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Berechnet für Cl | 18,81 | Gefunden | 18,95 % |
| „ „ N | 14,86 | „ | 15,06 „ . |

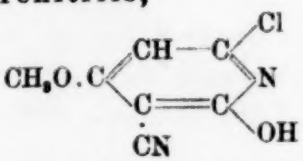
0,2944 g gaben 0,4116 g $CO_2$ und 0,0874 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_6H_5O_2N_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 38,20 | 38,15 % |
| H | 2,70 | 3,29 „ . |

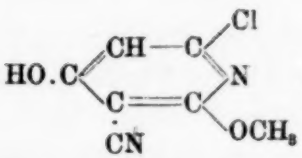
0,2798 g brauchten 14,82 ccm n/10-NOH (Phenolphtalein).

| Berechnet für $C_6H_5O_2N_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Mol.-Gew. | 188,5 | 188,8 % . |

5. Monomethyläther des 1,3-Dioxy-5-chlornicotinsäurenitrils,



oder



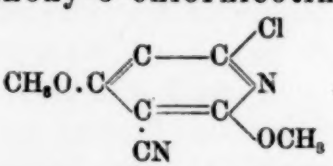
1,5 g Dioxychlornicotinsäurenitril in Natronlauge gelöst wurden mit 2,25 g Dimethylsulfat digeriert und durch weitere Zugaben von Lauge die Lösung alkalisch gehalten, bis das Dimethylsulfat verschwunden war. Nach Ansäuern mit starker Salzsäure wurden 1,32 g farblose Krystalle erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Ameisensäure bei 250° u. Zers. schmolzen. In Wasser ist dieser Monomethyläther schwerer löslich als das Ausgangsmaterial, er läßt sich auch aus Alkohol umkrystallisieren. Mit Eisenchlorid gibt er Rotfärbung, aber nicht so intensiv wie das Ausgangsmaterial, in alkoholischer Lösung titriert er sich scharf als einbasische Säure:

0,1194 g brauchten 6,48 ccm n/10-Natronlauge.

| Berechnet für $C_7H_5O_2N_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| Mol.-Gew. | 184,5 | 184,3 % . |

Aus 1,6 g des Äthers mit 0,22 g Natrium in 30 ccm Alkohol wurden 1,6 g eines Mononatriumsalzes als weißes Krystallpulver erhalten.

6. 1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril,



2,1 g trockenes Natriumsalz des Monomethyläthers wurden in 10 ccm Xylol suspendiert und mit 1,5 g Dimethylsulfat unter Rühren am Rückflußkühler 6 Stunden verkocht. Der entstehende Dimethyläther ist in Xylol wenig löslich. Der Niederschlag wird demnach abgesaugt mit verdünnter Natronlauge und mit

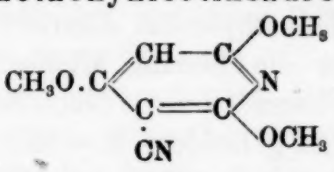
Wasser gründlich gewaschen und schließlich aus Eisessig umkrystallisiert, Ausbeute 1,5 g, Schmp. 239—240° u. Zers.:

0,2224 g gaben 0,3970 g $CO_2$ und 0,0804 $H_2O$.
0,2876 g „ (mit KOH gekocht) 0,0511 g Cl (mit n/10-$NO_3Ag$ titriert).

| Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Cl$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 48,36 | 48,70 % |
| H | 3,53 | 4,04 „ |
| Cl | 17,88 | 17,77 „ . |

Seiner Struktur entsprechend gibt dieser Äther mit Eisenchlorid keine Färbung mehr und löst sich auch nicht in Natronlauge, wird jedoch beim Kochen mit Lauge schnell verändert, indem das Chlor abgespalten wird.

7. 1,3,5-Trimethoxynicotinsäurenitril,



0,7 g 1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril wurden mit 20 ccm Methylalkohol, in denen 0,17 g Kalium gelöst waren, 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Durch Zusatz von Wasser wurden dann aus der Lösung 0,5 g chlorfreie Substanz ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisiert, Schmp. 260 bis 261° u. Zers.:

0,1298 g gaben 0,2638 g $CO_2$ und 0,0640 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_9H_{10}O_3N_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 55,67 | 55,45 % |
| H | 5,16 | 5,52 „ . |

Das Trimethoxynicotinsäurenitril ist naturgemäß ebensowenig, wie das Dimethoxychlornicotinsäurenitril in Alkali löslich und gibt auch mit Eisenchlorid keine Färbung. In mäßig starker Schwefelsäure löst es sich, wird jedoch, falls in dieser Lösung eine Salzbildung mit dem tertiären Stickstoff angenommen werden darf, durch viel Wasser aus der Lösung hydrolytisch wieder abgeschieden. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure scheint nur langsam verändert zu werden, Amidbildung konnte auch nach längerem Stehen der Lösung nicht nachgewiesen werden, da nach 24 Stunden der C-Gehalt des ausgefällten Körpers derselbe wie vorher geblieben war.